



Photodégradation des résines naturelles : application au domaine artistique

Clara Azemard Azemard

► To cite this version:

Clara Azemard Azemard. Photodégradation des résines naturelles : application au domaine artistique. Autre. Université d'Avignon, 2014. Français. NNT : 2014AVIG0255 . tel-01149164

HAL Id: tel-01149164

<https://theses.hal.science/tel-01149164>

Submitted on 6 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse
Pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

SPÉCIALITÉ : Chimie

PHOTODÉGRADATION DES RÉSINES NATURELLES : APPLICATION AU DOMAINE ARTISTIQUE

Présentée par
Clara AZÉMARD

En vue de l'obtention du grade de **Docteur en Sciences**
Soutenue le 27 novembre 2014

Membres du jury

BELLOT-GURLET Ludovic

Rapporteur, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris

DOMÈNECH CARBÓ María Teresa

Rapporteur, Professeur à l'Universitat Politècnica de València

CHARRIE Armelle

Examineur, Chargée de recherche HDR à l'Université de Strasbourg

SARAKHA Mohamed

Examineur, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand

MENAGER Matthieu

Co-encadrant de thèse, Maître de conférences à l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

VIEILLES CAZES Catherine

Directrice de thèse, Professeur à l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice Pr. Cathy Vieillescazes qui m'a accueillie au sein du laboratoire ces trois années. Son soutien et sa confiance ont été essentiels pour mener à bien cette thèse.

Un grand merci à mon encadrant Dr. Matthieu Ménager pour toute son implication dans ces travaux. Toujours présent mais ouvert à l'initiative, ses explications, ses idées et sa bonne humeur ont été d'une grande aide. Merci de m'avoir supportée au quotidien, ainsi que pour les corrections très complètes et les débats colorimétriques.

Je remercie Dr. Ludovic Bellot Gurlet, professeur à l'université Pierre et Marie Curie et Dr. María Teresa Doménech Carbó, professeur à l'Universitat Politècnica de València qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier et juger mon travail de thèse en tant que rapporteurs ; ainsi qu'à Dr. Armelle Charrié, chargée de recherche, HDR à l'Université de Strasbourg et au professeur Mohamed Sarakha, HDR à l'université Blaise Pascal, qui ont accepté de faire partie du jury.

Merci aux restaurateurs-conservateurs avec qui j'ai eu la possibilité de travailler et qui m'ont apporté énormément de connaissances quant à l'histoire de l'art et aux savoirs faire des peintres, ainsi que pour le prélèvement des nombreux échantillons. Je remercie spécialement Marc Maire, Thierry Martel et Danielle Lamoroso pour les nombreux échanges, ainsi que Claude Yvel pour les échantillons de résine Bourgeois.

J'ai eu la chance au cours de cette thèse de profiter des connaissances et des installations d'autres laboratoires universitaires. Je remercie le laboratoire photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, en particulier Mohamed Sarakha pour la fluorimétrie et les capsules en verre. Merci aussi à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Organique et Analytique d'Orléans qui m'a accueillie très chaleureusement, en particulier Philippe Morin pour m'avoir acceptée au sein du laboratoire et Bérengère Claude qui m'a tout appris sur les MIP.

Une pensée aussi pour le bureau d'à côté. Tout d'abord Céline Joliot, celle qui murmurait à l'oreille des machines, qui a su résoudre tous les problèmes causés par les instruments analytiques, même les plus improbables, avec patience et habileté. Mais également Carole Mathe pour les discussions, les séances TP et Camerino.

Merci à aux stagiaires Christelle Baudy pour la spectrométrie UV et Valentin Lacanaux pour la base de donnée. Je tiens aussi à saluer les autres doctorants et stagiaires du laboratoire pour leur sympathie et leur bonne humeur, en particulier Amra pour les conversations sur John Cleese, Lucilla et son super accueil à Rome et Louis pour sa gentillesse et son calme.

Remerciements

Une attention particulière pour ceux qui m'ont hébergée lors des conférences: Delph, Tiphaine et Gaël, Fred et Pierre, Adeline, Gaët, Clairette et Laurent, Marc et Andrew, Julia, Marie et Skinner. Du lit double au karimat merci pour votre super accueil et les bons moments passés ensemble.

Merci aussi aux amis d'Avignon sans qui cela aurait été beaucoup plus dur: Morane pour la première année difficile avec les motivés et les pauses chocolat chaud/cannelé ; Ben pour le cours de guitare enthousiaste et les séances ciné ; Axelle pour sa bonne humeur légendaire et son estoc ; Marie ma partenaire de danse comme de grimpe ; Charlie et ses légos, mec fais pas ton Charles ; la dream team Jeux Jubil' qui m'a fait voir la vie en orange, vous avez la classe à Dallas ; les goguetteurs en folie ; l'ADA ... ainsi qu'à ceux qui habitent plus loin et qui sont venus me voir (ou pas) en particulier les triplettes de Paname prêtes à affronter le mistral à coup de baby guiness ; Nico mon super parrain ; Ariane ma petite psychopathe ; Noëm pour les soirées films débiles/tiramisu, RO forever ; Dr. Tibo my little immigrant ; les amis (sardines) de l'A7 pour les supers weekends aux 4 coins de la France ; les anciens colloqs, les potes de fouilles et d'ailleurs qui m'ont permis de me changer les idées.

Un remerciement spécial à Caro pour les road-trips et pour avoir bien voulu récupérer de la résine de genévrier dans des conditions extrêmes en el camino de Tautavel.

Merci à Adeline et à ma mère pour la grammaire et l'orthographe.

N'oublions pas un grand **REDRUM** à Eva pour le vin sur sa super terrasse et les duos, les crises de nerfs et crises de rire, les blogs BD et les grincements, le thé et le cidre, SF et la bouffe décadente.

Merci à Jean-Loup qui m'a supportée, encouragée et fournie en chocolat, thé et Docteur Who pour que j'arrive jusqu'au bout.

Finalement à mon frangin merci pour les conversations absurdes et pas la peine de lire la thèse, ils meurent tous à la fin. Et merci aussi à mes parents qui m'ont laissé poursuivre ma passion et qui n'ont pas trop râlé que je ne rentre jamais.

Table des matières

Liste des figures	7
Liste des abréviations.....	17
Introduction	19
A Synthèse bibliographique	23
Partie I Les résines : propriétés et utilisations	25
I Origine biologique	25
II Historique	26
III Appellation et provenance des résines	27
IV Résines diterpéniques	28
1 Résine de Cupressaceae : la sandaraque.....	28
2 Les résines copal	31
3 Les résines de conifères : térébenthines et colophane	33
V Résines triterpéniques	35
1 Résine d'Anacardiaceae : le mastic	36
2 Résines de Dipterocarpaceae : les dammars	38
Partie II Les vernis : fabrication et utilisations	40
I Historique	41
II Élaboration des différents types de vernis.....	42
1 Vernis alcooliques	42
2 Vernis gras	43
3 Vernis maigres	45
Partie III Le vieillissement des vernis : importance des réactions photochimiques	48
I Impact sur l'aspect visuel	48
II Photochimie et mécanismes réactionnels	49
Partie IV Étudier la composition des vernis naturels.....	51
I Spectrométrie infrarouge et Raman.....	51
II Spectrométrie de fluorescence	51
III Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	52
IV Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM).....	52
V Autres techniques en spectrométrie de masse	52
VI Expérience en chambre de vieillissement et dispositif d'irradiation	53

VII Impact des dégradations photochimiques sur l'Identification des matériaux	54
1 Résines diterpéniques	54
2 Résines triterpéniques	55
B Matériel et méthodes.....	59
Partie I Fabrication des échantillons	61
I Vernis élaborés en laboratoire	61
II Vieillissement artificiel	62
III Vernis anciens.....	63
Partie II Techniques analytiques	64
I Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	64
1 Principe	64
2 Expérimentation	64
II Spectroscopie UV-visible	65
1 Principe	65
2 Expérimentation	65
III Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP).....	66
1 Principe	66
2 Expérimentation	67
IV Chromatographie Gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM).....	68
1 Principe	68
2 Expérimentation	70
V Polymères à empreinte moléculaire (MIP)	72
1 Principe	72
2 Protocole de fabrication du MIP et de test sur cartouche SPE	73
3 Expérimentation	75
C Résultats	77
Partie I Propriétés spectroscopiques des vernis naturels : impact des processus photochimiques	79
I UV-visible et jaunissement	79
1 Recouvrement des spectres	79
2 Évolution de l'absorption avec l'irradiation.....	79
3 Observations visuelles liées à l'irradiation.....	80
II Spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier	80
1 Identification des vernis frais.....	81

2 Cinétiques de dégradation photochimique	84
3 Identification des vernis vieillis	86
4 Analyses statistiques	87
5 Conclusion.....	89
Partie II Développement analytique pour l'étude chromatographique des vernis	91
I Chromatographie Liquide à Haute Performance	91
II Extraction spécifique des composés de type abiétanes : utilisation de Polymères à Empreinte Moléculaire (MIP).....	93
1 Choix du solvant porogène	93
2 Choix du solvant SPE.....	94
3 Spécificité du MIP	95
4 Conclusion et perspectives.....	95
III Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse	96
1 Chromatographie en phase gazeuse	96
2 Sensibilité.....	96
3 Impact des paramètres du spectromètre de masse sur la fragmentation des marqueurs chimiques.....	98
Partie III Étude moléculaire des vernis à la résine diterpénique frais et vieillis	101
I Vernis à base de colophane.....	102
1 Composition moléculaire de la colophane fraîche.....	102
2 Impact du vieillissement photochimique	107
II Vernis à base de sandaraque.....	118
1 Composition chimique des vernis frais	118
2 Impact du vieillissement photochimique	119
3 Importance des processus photochimiques : comparaison avec le vieillissement naturel des résines.....	122
III Conclusion	123
Partie IV Étude moléculaire des vernis à la résine triterpénique frais et vieillis	125
I Vernis à base de résine mastic	127
1 Composition chimique des vernis frais	127
2 Impact du vieillissement photochimique	132
II Vernis à base de résine dammar	142
1 Composition chimique des vernis frais	142
2 Impact du vieillissement photochimique	146
3 Importance des processus photochimiques : comparaison avec le vieillissement naturel des résines.....	149

III Conclusion	151
Partie V Spectrométrie de masse des terpènes	153
I Diterpènes	153
1 Diterpènes avec une double liaison sur le cycle B.....	154
2 Diterpènes sans double liaison sur le cycle B.....	156
3 Diterpènes contenant deux ou trois doubles liaisons sur un même cycle	159
4 Dérivés hydroxylés	160
5 Dérivés cétoniques.....	167
6 Différences entre abiétane et pimarane : utilisation de la SM/SM	169
7 Nor-abiétanes et nor-pimaranes	170
8 Diterpènes bicycliques : les labdanes	171
II Triterpènes	173
1 Triterpènes pentacycliques.....	173
2 Squelette quadricyclique	179
3 Dérivés de type « seco »	182
III Conclusion	183
Partie VI Application aux vernis anciens et résines	185
I Vernis à bois	185
1 Harpe Naderman	185
2 Vantaux de porte.....	188
II Vernis à tableau.....	191
1 Le martyre de Saint Paul.....	191
2 Corpus d'ex-votos	197
3 Autres tableaux.....	198
4 Conclusion.....	198
D Conclusion générale et perspectives.....	201
E Annexes	209
Annexe 1. Vernice liquida : recettes à travers les siècles.....	211
Annexe 2. Bandes infrarouges caractéristiques	213
Annexe 3. Fiche de prélèvement	215
Annexe 4. Analyses CLHP des standards diterpéniques	217
Annexe 5. Chromatogrammes et identifications moléculaires des vernis vieillis, après méthylation	219
I Colophane.....	219

II Mastic	219
Annexe 6. Glossaire des spectres de masse des di et triterpènes présents dans les résines par triméthylsilylation (TMS) et méthylation	221
I Diterpènes	223
1 <i>Abiétanes</i>	223
2 <i>Pimaranes</i>	229
3 <i>Labdanes</i>	231
4 <i>Autres</i>	232
II Triterpènes	233
1 <i>Oléananes</i>	233
2 <i>Ursanes</i>	237
3 <i>Dammaranes</i>	239
4 <i>Lupanes</i>	241
5 <i>Lanostanes</i>	241
Annexe 7. Composition des huiles utilisées dans la fabrication des vernis	243
Annexe 8. Vernis anciens	245
I Harpe	245
II Vantaux de porte	245
III Boeyermans	247
IV Ex-votos	248
V Don Gabet	255
VI Portrait d’Homme	256
VII Baron Portal	258
VIII La toilette avant le sacre	260
IX Paysage de Marine	261
X VIEN	262
XI St Pierre	262
XII La guérison de l’aveugle né	263
F Bibliographie	265

Liste des figures

Figure 1. Molécule d'isoprène.....	25
Figure 2. a. Résine exsudée naturellement par un <i>Juniperus oxycedrus</i> L. – b. Arbre Kauri	26
Figure 3. Origine géographique des résines couramment utilisées dans la fabrication des vernis.	28
Figure 4. Squelettes des principales molécules présentes dans les résines diterpéniques.	28
Figure 5. a) <i>Juniperus</i> , b) résine sandaraque et c) <i>Tetraclinis articulata</i>	30
Figure 6. Principales molécules présentes dans de la résine sandaraque non dégradée.....	31
Figure 7. a) <i>Agathis dammara</i> (copal de Manille), b) résine copal de Manille, c) Plante appartenant au genre <i>Copaifera</i>	33
Figure 8. a. <i>Larix decidua</i> – b. <i>Abies alba</i> – c. <i>Pinus maritima</i> – d. Gravure de Gustave de Galard, illustrant le gemmage au crot en 1818 à la Teste de Buch (Gironde, Aquitaine, France) - arrière-plan : résine colophane.	34
Figure 9. Principales molécules présentes dans les térébenthines et la colophane fraîches.	35
Figure 10. Squelettes des principales molécules présentes dans les résines triterpéniques	35
Figure 11. a. Tableau de Delacroix « Le massacre de Scio »,1882 – b. <i>Pistacia lenticus</i> – c. résine mastic	37
Figure 12. Structure des principales molécules présentes dans la résine mastic.	37
Figure 13. Étapes dans la vie d'un vernis mastic données par Dietemann et al. (2009) ⁶	38
Figure 14. a. Plante de type <i>Shorea</i> – b. Résine dammar – c. Collecte de dammar à Sumatra ³¹	39
Figure 15. Structures des principales molécules présentes dans la résine dammar.	39
Figure 16. Détail du « Martyre de Saint Paul » de Boeyermans, le vernis a été enlevé dans la zone la plus claire.....	48
Figure 17. Transformations observées lors de la dégradation naturelle des abiétanes présents dans les résines de conifères.	55
Figure 18. Proposition de mécanisme d'oxydation de l'hydroxydammaradiénone ¹¹⁰	56
Figure 19. Schéma de fonctionnement d'une enceinte d'irradiation SUNTEST.....	62
Figure 20. Données de l'appareil Suntest : a) comparaison entre les différentes distributions spectrales à 765 W/m ² , b) correspondance entre l'éclairement énergétique et l'éclairement lumineux.	63
Figure 21. Schéma du système CPG-SM avec analyseur de type trappe à ions.....	70
Figure 22. Réaction de méthylation et triméthylsilylation sur les groupements hydroxyle et carboxyle.	71
Figure 23. Montage SPE à l'Institut de Chimie Organique et Analytique d'Orléans	74
Figure 24. Schéma de la procédure SPE sur MIP	75
Figure 25. Recouvrement entre les spectres d'absorption des vernis et des spectres d'émission solaire.	79
Figure 26. Évolution de l'absorbance au cours de l'irradiation entre 400 et 550 nm	80
Figure 27. Aspect visuel de vernis au mastic vieillis 2000h en Suntest.....	80
Figure 28. Comparaison des spectres infrarouges de la colophane et de la térébenthine de Venise..	81
Figure 29. Comparaison des spectres IRTF des vernis frais.....	81
Figure 30. Décomposition des bandes C-H de la colophane et de la dammar entre 3050 et 2810cm ⁻¹	82

Figure 31. Décomposition de la bande IRTF des carbonyles autour de 1701 et 1722 cm^{-1} pour les résines fraîches.....	83
Figure 32. Comparaison des spectres IRTF de l'huile de lin et des vernis gras frais	84
Figure 33. Évolution générale des principales bandes IRTF des diterpènes, exemple de la colophane.....	85
Figure 34. Évolution cinétique des différentes bandes : (a) liaisons C-O, (b) liaisons C=C, (c) liaisons C-H	85
Figure 35. Comparaison des spectres IRTF des vernis alcooliques vieilliss 800 h en enceinte d'irradiation	86
Figure 36. Spectres infrarouge de l'huile de lin et de vernis gras avant et après 800 h d'irradiation ..	87
Figure 37. Analyse en composantes principales des vernis alcooliques à différents temps d'irradiation entre t5 h et t800 h (axes : PC1, PC2 et PC4)	88
Figure 38. Analyse par composantes principales de tous les vernis (axes PC1 et PC2)	88
Figure 39. Spectre des composantes principales PC1 et PC2 pour l'analyse des vernis alcooliques....	89
Figure 40. Comparaison des gradients CLHP pour l'analyse des résines diterpéniques et triterpéniques selon la colonne utilisée	91
Figure 41. Chromatogrammes de résines sandaraque par CLHP ($\lambda = 230 \text{ nm}$), comparaison de la colonne Kinetex (en haut) et de la colonne Merk C18 (en bas).	91
Figure 42. Comparaison des chromatogrammes CLHP des différentes résines fraîches et après 800h d'irradiation	92
Figure 43. Comparaison de l'efficacité des MIP MAA selon différents solvants porogènes: CHCl_3 , AcN et toluène	94
Figure 44. Efficacité des MIP pour un solvant porogène différent du solvant SPE	94
Figure 45. Étude de la spécificité du MIP MAA- CHCl_3 sur un mélange diterpénique	95
Figure 46. Évolution du rapport signal/bruit de la β -amyrine en fonction de la concentration.....	97
Figure 47. a) Spectres de masse de l'acide abiétique sous différentes énergies électroniques, b) Influence de l'énergie des électrons sur l'intensité du pic moléculaire.....	99
Figure 48. Spectres de masse de l'acide abiétique sous différentes tension au niveau des lentilles... ..	99
Figure 49. a) Spectres de masse de l'acide abiétique selon trois Offset différents, b) Étude de l'influence de l'option trap offset sur l'intensité relative du pic moléculaire et sur le spectre de masse de l'acide abiétique.	100
Figure 50. Principaux composés rencontrés dans les résines colophane et sandaraque	101
Figure 51. Chromatogramme et identification des composés principaux de la colophane fraîche après triméthylsilylation	102
Figure 52. Chromatogramme et identification des composés principaux de la colophane fraîche après méthylation	103
Figure 53. Comparaison des différents types de vernis colophane frais (TMS).....	105
Figure 54. Influence du séchage des vernis sur la signature moléculaire du vernis maigre colophane (TMS)	106
Figure 55. a) Cinétiques de disparition des trois principaux sesquiterpènes du vernis maigre colophane, b) Spectre de masse spécifique aux sesquiterpènes à 14,72 et 14,82 min.....	108
Figure 56. Schéma de mécanisme d'hydrolyse des triglycérides d'après Nawar (1969) ¹²⁵	108
Figure 57. Étude de l'évolution cinétique de l'acide azélaïque et de l'acide oléique lors de l'irradiation selon le filtre utilisé.	109
Figure 58. Schéma du mécanisme de formation de l'acide azélaïque par photodégradation de l'acide linoléique.....	109

Figure 59. Chromatogrammes et attribution des principaux pics des vernis colophane après 300 h d'irradiation (équivalent 38 années musée) (TMS).....	110
Figure 60. Cinétiques de dégradation des composés pimaranes et apparition des nor-pimaranes correspondants dans le vernis alcoolique à base de colophane.....	111
Figure 61. Photo-isomérisation de l'acide sandaracopimarique en acide isopimarique	112
Figure 62. Mécanisme de formation des nor-pimaradiènes à partir des composés pimariques.	112
Figure 63. Évolution cinétique des pimaranes de la colophane pour un vernis maigre	112
Figure 64. Évolution des cinétiques du nor-sandaracopimaradiène lors de l'irradiation selon le type de vernis	113
Figure 65. Évolution cinétique lors de l'irradiation des composés abiétiques principaux et du DHA ainsi que de leurs dérivés 18-nor.	113
Figure 66. Mécanisme de formation des nor-abietadiènes à partir des composés abiétiques.....	114
Figure 67. Formation du DHA à partir des composés abiétiques.....	114
Figure 68. Évolution cinétique de l'acide abiétique lors de l'irradiation, selon le type de vernis	115
Figure 69. Comparaison des cinétiques du DHA lors de l'irradiation selon le type de solvant.....	115
Figure 70. Comparaison des cinétiques de dégradation de l'acide DHA selon le type d'irradiation. .	115
Figure 71. a) Cinétique des dérivés oxydés du DHA pendant les 300 h d'irradiation b) Évolution cinétique du 18-nor-DHA selon le type de vernis.	116
Figure 72. Mécanismes de dégradation de l'acide déhydroabiétique.	117
Figure 73. Chromatogramme et identification des principaux composés de la sandaraque fraîche après triméthylsilylation.....	118
Figure 74. Chromatogramme et identification des principaux composés de la sandaraque fraîche après méthylation	119
Figure 75. Chromatogramme et identification des principaux composés du vernis à la sandaraque vieilli 300 h (TMS)	120
Figure 76. Évolution de la cinétique des composés a) pimariques et b) nor-sandaracopimarique au cours de l'irradiation.	121
Figure 77. Évolution cinétique des composés de squelette labdane au cours de l'irradiation.	121
Figure 78. Évolution cinétique du ferruginol et du sugiol au cours de l'irradiation.....	122
Figure 79. Comparaison des chromatogrammes de notre vernis sandaraque avant et après irradiation et d'un échantillon de sandaraque Bourgeois du début du XX ^{ème}	122
Figure 80. Structures des principaux marqueurs triterpéniques.	126
Figure 81. Chromatogramme et identification des principaux composés de la résine mastic fraîche après triméthylsilylation.....	127
Figure 82. Chromatogramme et identification des principaux composés de la résine mastic fraîche après méthylation	128
Figure 83. Zones d'apparition des molécules caractéristiques des solvants et des résines selon le type de vernis (TMS).....	129
Figure 84. Structures des principaux marqueurs chimiques huiles.	130
Figure 85. Chromatogrammes et identification des molécules rencontrées dans les différents vernis au mastic frais (TMS)	131
Figure 86. Évolution cinétique de différents sesquiterpènes présents dans les vernis maigre mastic.	134
Figure 87. Cinétique des molécules caractéristiques à l'utilisation de l'huile de lin comme solvant .	134
Figure 88. Structure proposé pour le composé S.....	135

Figure 89. Chromatogrammes et identification des molécules rencontrées dans les différents vernis mastic vieillis 300h (TMS)	135
Figure 90. Évolution cinétique des acides oléanonique et moronique et de leurs dérivés seco	136
Figure 91. Proposition de schéma de réaction de l'oxydation de l'acide oléanonique.	137
Figure 92. Comparaison de l'évolution cinétique de a) l'acide moronique et de b) l'acide 3,4-seco-olean-12-en-3,28-dioïque en fonction du type de vernis	137
Figure 93. Comparaison des évolutions cinétiques de a) l'acide moronique et de b) l'acide 3,4-seco-olean-12-en-3,28-dioïque en fonction du filtre utilisé lors de l'irradiation	138
Figure 94. a) Cinétique des nor-oléan-12-en-3-one et hydroxy-28-nor-oléanan-3-ones et b) Proposition de réaction menant à la formation du 12-hydroxy-28-nor-oléanan-3-one	138
Figure 95. Comparaison de l'évolution cinétique du a) 28-nor-oléanan-3-one et du b) 12-hydroxy-28-nor-oléanan-3-one au cours de l'irradiation en fonction du type de vernis lors d'une irradiation en enceinte suntest (filtre intérieur).....	139
Figure 96. Comparaison de l'évolution cinétique du 12-hydroxy-28-nor-oléanan-3-one en fonction du filtre utilisé lors de l'irradiation	139
Figure 97. Évolution cinétique des acides (iso)masticadiénoïque au cours de l'irradiation.	140
Figure 98. Comparaison de l'évolution cinétique de l'acide (iso)masticadiénoïque au cours de l'irradiation selon le type de vernis.	140
Figure 99. Comparaison de l'évolution cinétique de l'acide (iso)masticadiénoïque au cours de l'irradiation selon le filtre utilisé.	140
Figure 100. Évolution du chromatogramme du mastic selon différentes conditions de vieillissement (TMS)	141
Figure 101. Chromatogramme CPG-SM de la dammar d'origine Shorea javanica (TMS).....	143
Figure 102. Chromatogramme et attribution des principaux pics de la dammar après triméthylsilylation	143
Figure 103. Chromatogramme et attribution des principaux pics de la dammar après méthylation	144
Figure 104. Comparaison des chromatogrammes et de la composition des différents vernis à la dammar après triméthylsilylation (standard : tétratriacontane).....	145
Figure 105. Chromatogrammes des vernis dammar après 300 h d'irradiation (équivalent 38 ans musée) (TMS)	147
Figure 106. a) Évolution cinétique de la dammaradiénone et de deux de ses dérivés oxydés présents dans la dammar ; b) Proposition de schéma des réactions de dégradation de la dammaradiénone en certains de ses dérivés.	148
Figure 107. Comparaison de l'évolution cinétique de différents composés majoritaires des vernis dammar selon le type de vernis : a) dammaradiénone, b) acide dammarénolique, c) 3-hydroxy-dammaradiène.	149
Figure 108. Comparaison des chromatogrammes de dammar datant du début du XX ^{ème} à nos jours (TMS)	150
Figure 109. Structures des diterpènes principalement abordées dans cette partie.....	153
Figure 110. Spectre de masse des acides abiétique et isopimarique avec deux énergies d'ionisation : 17 eV (en bas) et 70 eV (en haut).....	154
Figure 111. Schéma de la fragmentation commune à tous les pimaranes et abiétanes	155
Figure 112. Schéma de la fragmentation du fragment (d) des abiétanes et pimaranes	155
Figure 113. Spectres SM/SM de l'ion 241 de l'acide abiétique (gauche) et de l'acide isopimarique (droite).....	155

Figure 114. Spectres de masse des acides pimarique, sandaracopimarique et néoabiétique.	156
Figure 115. Spectres de masse des acides pimarique (haut) et sandaracopimarique (bas) à 17eV ...	157
Figure 116. Spectres SM/SM des ions (c) et (g) de l'acide néoabiétique.....	157
Figure 117. a) Spectre de masse SM/SM des ions 238 de l'acide pimarique (en haut) et 239 de l'acide néoabiétique (en bas),.....	158
Figure 118. Spectres de masse du DH-DHA, DHA et de l'acide palustrique et proposition de schéma réactionnel pour la formation des ions (ki) et (li) – la position de la double liaison du DH-DHA a été attribuée par rapport aux structures rencontrées le plus couramment dans la bibliographie ¹⁰⁸	159
Figure 119. Spectre SM/SM des fragments majoritaires des acides déhydro-déhydroabiétique, déhydroabiétique et palustrique : a) SM/SM à 237 pour le DH-DHA, b) SM/SM à 239 pour le DHA, b) SM/SM à 241 pour l'acide palustrique.....	160
Figure 120. Spectre de masse des acides 3-hydroxy-DHA et 7-hydroxyDHA.....	160
Figure 121. Spectres SM/SM pour l'ion (k1) des acides 3- et 7-hydroxy-DHA	161
Figure 122. Spectres SM/SM pour l'ion (k1) des acides 3- et 7-hydroxy-DHA	161
Figure 123. Proposition de schéma de fragmentation du 7-hydroxyDHA	162
Figure 124. Proposition de schéma réactionnel menant à la formation de l'ion 299 (n).	162
Figure 125. Spectres de masse à 17eV des acides 7-hydroxy-DHA (haut) et 3-hydroxy-DHA (bas) et la structure de leur ion (k1).....	163
Figure 126. Spectre de mass de l'acide 7-hydroxy-sandaracopimarique.....	164
Figure 127. Spectre de masse de l'acide hydroxy-palustrique.....	165
Figure 128. Spectre SM/SM de l'ion 237 du DH-DHA et de l'acide hydroxy-palustrique.....	165
Figure 129. Spectres de masse des acides 15-hydroxy-DHA (haut) et 15-hydroxy-palustrique (bas)	166
Figure 130. Proposition de schéma de fragmentation des acides 15-hydroxy-DHA et 15-hydroxy-palustrique	166
Figure 131. Spectre de masse de l'acide 7-oxo-DHA à 70eV et 17eV	167
Figure 132. Proposition de schéma réactionnel menant à l'ion (o2)	167
Figure 133. Spectres de masses du composé présenté comme acide 7-oxo-15-hydroxy-DHA dans la littérature (haut) et d'un isomère (bas)	168
Figure 134. Proposition de schéma réactionnel de formation des ions (v) et (x)	168
Figure 135. Comparaison des spectres SM/SM du fragment (c) à m/z = 256 pour l'acide isopimarique (gauche) et l'acide abiétique (droite).....	169
Figure 136. Spectres de masse d'un 18-nor-pimaradiène et d'un 18-nor-abiétatriène	170
Figure 137. Proposition de fragmentation des 18-nor-abiéta/pimara-di- tri- et quadriène.....	170
Figure 138. Spectres SM/SM d'une 18-nor-pimaratriène et d'une 18-nor-abiétatriène.....	171
Figure 139. Spectres de masse des trois labdanes principaux présentes dans la sandaraque	172
Figure 140. Proposition d'un mécanisme de fragmentation des labdanes comportant la perte de la chaîne en C ₉	172
Figure 141. Structures des triterpènes principalement abordés dans cette partie.....	173
Figure 142. Schéma des mécanismes de fragmentation des ursènes et lupanes d'après Budzikiewicz ¹⁰³	174
Figure 143. Spectre de masse et fragmentation de la lup-20-én-3-one et de l'acide moronique.....	175
Figure 144. Spectres de masses SM/SM des ions fragments 205 de la lupénone (gauche) et de l'acide moronique (droite).....	175
Figure 145. Spectres de masse et fragmentation des α- et β-amyrine et du lupéol.	176

Figure 146. Spectres de masse et fragmentation de l'acide ursolique (haut) et de l'acide oléanolique (bas)	177
Figure 147. Proposition de schéma de fragmentation donnant les ions (af) et (ag).	177
Figure 148. Spectre SM/SM de l'ion fragment 203 de l'acide ursolique (gauche) et de l'acide oléanolique (droite).....	178
Figure 149. Spectres SM/SM de l'ion 320 de l'acide ursolique (haut) et acide oléanolique (bas) et proposition de mécanisme de fragmentation des ions 320	178
Figure 150. Structure des molécules d'uvaol et d'érythrodol	179
Figure 151. Spectres masse et fragmentation du lanostadiénone (méthode 17eV) et de la dammaradiénone.	180
Figure 152. Proposition de fragmentation de la lastonadiénone.	180
Figure 153. Spectre de masse du dammara-20,24-diène-3-ol	181
Figure 154. Proposition de fragmentation du 3-hydroxy-dammara-20, 24- diène.....	181
Figure 155. Spectres de masse et fragmentation de l'acide 3.4-seco-oléan-12-èn-3,28-dioïque et de l'acide dammarénolique à 17 eV.....	182
Figure 156. Harpe Naderman, Cité de la musique (photo : © M. Courrier)	186
Figure 157. Chromatogramme CLHP de l'échantillon comparé à ceux du copal de Manille et de la shellac.....	186
Figure 158. Détail de la porte étudiée et prélèvement (Photo : © M. Kitaigorodski)	188
Figure 159. Spectre IRTF du prélèvement de vernis 2.....	189
Figure 160. Chromatogramme du prélèvement de vernis 2.	189
Figure 161. "Le Martyre de Saint Paul, Boeyermans, échantillonnages de vernis effectués lors du 1 ^{er} prélèvement (Photo : ©T. Martel).	192
Figure 162. Détails des échantillonnages	192
Figure 163. Spectres infrarouges des échantillons 1 et 3.....	193
Figure 164. Comparaison des spectres IRTF de la phase 1 du second prélèvement du "Martyre de Saint Paul" et de la gomme arabique.	194
Figure 165. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 1 du "Martyre de saint Paul" (CPG-SM, triméthylsilylation).....	195
Figure 166. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 3 du "Martyre de saint Paul" (CPG-SM, triméthylsilylation).....	196
Figure 167. Isomérisation de l'acide sandaracopimarique.	206
Figure 168. Formation des composés type nor- pour a) les pimaranes et b) l'acide oléanonique.....	205
Figure 169. Hydroxylation de a) l'acide sandaracopimarique et b) du 28-nor-oléan-12-ènone.....	205
Figure 170. Schéma de réaction de Norrish I sur le cycle A.	205
Figure 171. Chromatogramme et identifications des principaux pics de la colophane vieillie 300 h après méthylation.	219
Figure 172. Chromatogramme et identifications des principaux pics du mastic vieilli 300 h après méthylation.	219
Figure 173. Analyse chromatographique par CPG-SM des trois huiles principalement utilisées dans la confection des vernis à tableaux (TMS)	243
Figure 174. Prélèvement de vernis sur porte du XII ^{ème} siècle (Photo : ©M. Kitaigorodski).....	246
Figure 175. Zones de prélèvement des différents échantillons (dessin : ©M. Kitaigorodski)	246
Figure 176. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 2 du "Martyre de Saint Paul" (CPG-SM, triméthylsilylation).....	247

Figure 177. Photographie de l'ex-voto 0725.....	248
Figure 178. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0725.....	248
Figure 179. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0725 (TMS).....	248
Figure 180. Photographie de l'ex-voto 0726.....	248
Figure 181. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0726.....	248
Figure 182. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0726 (TMS).....	248
Figure 183. Photographie de l'ex-voto 0728.....	249
Figure 184. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0728.....	249
Figure 185. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0728 (TMS).....	249
Figure 186. Photographie de l'ex-voto 0729.....	249
Figure 187. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0729.....	249
Figure 188. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0729 (TMS).....	249
Figure 189. Photographie de l'ex-voto 0731.....	250
Figure 190. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0731 (TMS).....	250
Figure 191. Photographie de l'ex-voto 0734.....	250
Figure 192. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0734 (TMS).....	250
Figure 193. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0744.....	251
Figure 194. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0744 (TMS).....	251
Figure 195. Photographie de l'ex-voto 0746.....	251
Figure 196. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0746.....	251
Figure 197. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0746 (TMS).....	251
Figure 198. Photographie de l'ex-voto 0748.....	251
Figure 199. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0748.....	252
Figure 200. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0748 (TMS).....	252
Figure 201. Photographie de l'ex-voto 0754.....	252
Figure 202. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 - nuée.....	252
Figure 203. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 – sol (TMS).....	252
Figure 204. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 - ciel.....	253
Figure 205. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 – ciel (TMS).....	253
Figure 206. Spectre IRT du vernis prélevé sur de "Don Gabet".....	255
Figure 207. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Don Gabet" (TMS).....	255
Figure 208. « Portrait d'homme » de Bouvier, a) vue générale de face avant restauration, b) détail pendant l'intervention, c) gonflement du vernis par le solvant (Photos : © T. Martel).....	256
Figure 209. Spectre IRTF du vernis prélevé sur "Portrait d'Homme" de Bouvier.....	257
Figure 210. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Portrait d'Homme" de Bouvier (TMS).....	257
Figure 211. Vue d'ensemble après intervention et dévernissage en cours du « Portrait du Baron Portal – juin 2012 ©I. Devergne – Musée Fabre.....	258
Figure 212. Spectre IRTF du vernis prélevé sur "Baron Portal".....	259
Figure 213. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Baron Portal" (TMS).....	259
Figure 214. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Avant le sacre" (TMS).....	260

Figure 215. "Paysage de Marine" a) tableau avant restauration, b) fenêtre de tests de solubilisation du vernis (Photos : ©T. Martel)	261
Figure 216. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Paysage de Marine" (TMS)	261
Figure 217. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur le tableau de Vien (TMS)	262
Figure 218. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Saint Pierre" (TMS)	262
Figure 219. Spectre IRTF du vernis prélevé sur "La guérison de l'aveugle né"	263
Figure 220. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 1 du vernis prélevé sur "La guérison de l'aveugle né" (TMS)	263
Figure 221. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 2 du vernis prélevé sur "La guérison de l'aveugle né" (TMS)	264

Liste des tableaux

Tableau 1. Origines botaniques et appellations des résines couramment utilisées dans la fabrication de vernis	27
Tableau 2. Évolution du terme sandaraque dans la littérature spécialisée au cours du temps.	30
Tableau 3. Tableau récapitulatif de la fabrication des vernis du XII ^{ème} siècle à nos jours.	47
Tableau 4. Composés principaux retrouvés dans les résines « fraîches » et vieilles d'après la littérature.	58
Tableau 5. Miscibilité des résines broyées dans l'éthanol, l'essence de térébenthine et l'huile de lin avec chauffe et agitation. « X »=miscibilité totale (sauf fraction polymérique), « x »=miscibilité partielle, « - » = non miscible.	62
Tableau 6. Bandes caractéristiques des différentes résines fraîches et âgées utilisées dans les vernis et de l'huile de lin (spécifique aux Dit: résines diterpéniques, Trit: résines triterpéniques, Sand: sandaraque, Colop: colophane, TdV: Térébenthine de Venise, , Dam: dammar, Mast: mastic, Ag: marqueur de dégradation/vieillessement).	90
Tableau 7. Gradients CPG développés pour nos analyses	96
Tableau 8. Composition moléculaire de la résine colophane fraîche (TMS).....	104
Tableau 9. Composition des vernis colophane frais (TMS)	105
Tableau 10. Composés provenant du solvant (essence de térébenthine en noir, huile de lin en rouge) (TMS)	107
Tableau 11. Listes des molécules se formant dans les vernis à la colophane soumis à 300 h d'irradiation (TMS)	111
Tableau 12. Liste des composés principaux de la sandaraque avant et après 300h d'irradiation (TMS)	120
Tableau 13. Molécules provenant du solvant utilisé pour faire le vernis (TMS).....	129
Tableau 14. Composition chimique des vernis frais à la résine mastic (TMS)	132
Tableau 15. Marqueurs des solvants après dégradation (TMS).....	133
Tableau 16. Liste des produits de dégradation apparaissant dans les vernis au mastic après 300 h d'irradiation (TMS)	136
Tableau 17. Attribution des pics principaux du chromatogramme de la dammar Shorea javanica (TMS)	142
Tableau 18. Liste des composés présents dans la dammar fraîche (TMS).....	145
Tableau 19. Liste des produits de dégradation apparaissant lors de l'irradiation pour les vernis dammar (TMS).....	147
Tableau 20. Détermination de la structure des nor-abiétones et pimaranes présentes dans la colophane.....	171
Tableau 21. Liste des ions aidant à l'identification des molécules présentes et des résines utilisées dans les vernis étudiés.	183
Tableau 22. Liste des molécules identifiées au sein des vernis de la harpe (TMS).....	187
Tableau 23. Résultats de l'analyse en CPG-SM des différents échantillons de la porte du XII ^{ème} (TMS)	190
Tableau 24. Composés observés par CPG-SM dans les trois échantillons du prélèvement 1.	196
Tableau 25. Composition des échantillons prélevés sur les différents ex-votos	197
Tableau 26. Analyses et identifications de différents vernis de tableaux.....	198

Liste des tableaux

Tableau 27. Bandes infrarouges caractéristiques des différentes résines usuellement utilisées dans la fabrication de vernis d'après la littérature.....	213
Tableau 28. Analyses CLHP de standards diterpéniques.....	217
Tableau 29. Listes des molécules identifiées en CPG-SM pour les ex-votos (TMS)	254

Liste des abréviations

AcN	Acétonitrile
ACP	Analyse par Composantes Principales
ATR	Attenuated Total Reflectance - réflexion totale atténuée
BSTFA	<i>N,O</i> -bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide
CHCl ₃	Chloroforme
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
CPG	Chromatographie en Phase gazeuse
CPG-SM	Chromatographie en Phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse
DCM	Dichlorométhane
DHA	Déhydroabiétique
DH-DHA	Déhydro-déhydroabiétique
EdT	Essence de térébenthine
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers - photostabilisant de type amine à encombrement stérique
HDMS	Hexaméthylidisilazane
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
lb	Livre (unité de mesure, livre actuelle: 453,6 g - livre de Paris: 489,5 g)
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
m/z	Rapport masse sur charge
MAA	Acide méthacrylique
MIP	Molecular Imprinted Polymer - Polymère à empreinte moléculaire
NIP	Non Imprinted Polymer - Polymère non-imprimé
oz	Once (unité de mesure, once actuelle: 28,349 g - once de Paris: 30,594 g)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
Q-TOF	Quadripôle - Temps de vol
SM	Spectrométrie de Masse
SN	Ratio signal/bruit de fond
SPE	Extraction sur Phase Solide
TdV	Térébenthine de Venise
THM	Thermally assisted hydrolysis - Hydrolyse thermiquement assistée
TMCS	Triméthylsilyl chloride
TMS	Triméthylsilyl(ation)
TMSH	Trimethylsulfonium hydroxide
t _R	Temps de rétention

Introduction

L'art pictural, apparu vers 30000 ans av. J.C., n'a cessé d'évoluer à travers les siècles, utilisant des supports et des matériaux de plus en plus variés. D'une part les couleurs se sont développées par la découverte de nouveaux pigments et colorants naturels permettant la création de mélanges toujours plus complexes impliquant différents liants et matériaux inorganiques. D'autre part, un film transparent a commencé à être appliqué sur les œuvres afin d'en rehausser l'aspect visuel, avec en prime un effet de protection : le vernis. Allant de la simple couche d'huile à des mélanges de résines et de solvants complexes, les vernis sont retrouvés de nos jours sur une large majorité de tableaux et objets peints. Appliqué lors du vernissage de la peinture, le vernis est partie intégrante de l'œuvre.

Les vernis naturels sont généralement élaborés à partir de résine dissoute dans de l'alcool, de l'huile ou de l'essence de térébenthine. Ils peuvent renforcer les couleurs ou les ternir, donner un aspect coloré ou rester d'une transparence extrême selon le désir de l'artiste. Ils permettent aussi de protéger l'œuvre de la plupart des agressions extérieures lui conférant ainsi une plus grande longévité. La multiplicité des rôles du vernis a engendré une recherche constante de matériaux et formulations de la part des artistes et conservateurs-restaurateurs. Au cours de l'histoire, un grand nombre de recettes différentes ont été utilisées démontrant l'attention toute particulière de la part de ceux-ci.

La vie d'un tableau est marquée par ses lieux de stockage et d'exposition. De l'intérieur d'une cave à l'exposition en extérieur, une œuvre est amenée à subir de nombreuses altérations si des précautions ne sont pas prises. Ainsi, le soleil, la température, l'humidité, l'environnement sont autant de facteurs qui vont impacter l'état d'un tableau. Il est du ressort du conservateur des collections de tout planifier pour que l'œuvre soit préservée. Des mesures conservatoires peuvent être nécessaires, c'est le travail du conservateur-restaurateur. Les tableaux sont voués à être présentés au public dans des conditions plus ou moins contrôlées (musée, collection privée). Durant ces périodes ceux-ci vont être exposés à la lumière, naturelle ou artificielle, de longues heures durant. Les matériaux de l'œuvre vont donc interagir avec les photons émis par les sources lumineuses (soleil, diodes,...) par des phénomènes de transmission, diffusion, réflexion et absorption. Les photons absorbés sont à l'origine de dégradations photochimiques de la couche de vernis, voire de la couche picturale si celle-ci est non protégée. Ces dégradations, très fréquentes, provoquent le jaunissement apparent du vernis, ainsi que des craquelures plus ou moins prononcées. Une restauration de l'œuvre est alors nécessaire pour lui rendre son aspect original. À ce niveau, les avis divergent quant à la politique de restauration à appliquer, vaut-il mieux : conserver l'œuvre intacte ? la décrasser ? alléger le vernis pour conserver une partie du vernis original ? dévernir totalement pour revernir ensuite ? Ce choix incombe aux professionnels de la conservation-restauration et nécessite le plus souvent une connaissance précise de la composition du vernis et de son état de dégradation.

Connaitre la composition chimique d'un vernis, c'est mieux connaître l'histoire de l'œuvre, et les intentions et le savoir-faire de l'artiste. C'est également appréhender la dégradation du vernis et améliorer les connaissances pour l'éviter ou l'amoindrir.

La chimie du patrimoine s'applique entre autres à identifier les matériaux artistiques et archéologiques. Cette discipline apparue au XIX^{ème} siècle, se développe aujourd'hui avec les notions

grandissantes de Patrimoine et de Conservation. Les études physico-chimiques des matériaux du patrimoine permettent d'améliorer nos connaissances sur les techniques ancestrales, mais aussi les échanges entre populations, modes de vies, environnement ... Elles permettent en outre de prévoir les altérations que peuvent subir au cours du temps des matériaux toujours utilisés de nos jours.

Dans ce contexte scientifique, un nombre important d'études est effectué pour l'identification des matériaux constitutifs des différentes couches de l'œuvre. Elles ont pour but la compréhension des altérations chimiques des matériaux employés et la connaissance des techniques utilisées par les artistes de l'époque. Il s'agit de l'une des thématiques de recherche principales du laboratoire de chimie appliquée à l'art et l'archéologie de l'Équipe Ingénierie de Restauration des Patrimoines Naturel et Culturel (IMBE) appartenant à l'Université d'Avignon.

L'étude d'un tableau peut s'effectuer grâce à de nombreuses techniques spectroscopiques ou chromatographiques. Ces techniques peuvent se séparer en deux groupes : (i) Les techniques non-destructives et (ii) les techniques destructives.

- (i) Les techniques non destructives permettent de préserver l'intégrité de l'œuvre. De plus certaines de ces techniques ont une version portative qui permet de les amener sur le terrain ou dans les musées. Elles donnent généralement des indications sur les différentes couches de vernis ou peintures, les repeints, le dessin préparatoire, voire même la fixation ancienne du tableau mais aussi la composition élémentaire.... Le développement de ce type de techniques rencontre actuellement un fort succès (IR, rayons X, fluorescence UV, synchrotron). Cependant, ces techniques restent limitées et ne peuvent pas répondre à toutes les questions pouvant être posées. En effet, soit l'analyse ne se fait qu'en surface (fluorescence de rayons X), soit les analyses ne permettent pas l'identification moléculaire (IR, rayons X ...), soit l'appareil est excessivement coûteux et envahissant (synchrotron).
- (ii) Les techniques destructives, comme par exemple les chromatographies liquide et gazeuse et la spectrométrie de masse, ont l'avantage de pouvoir donner une composition moléculaire des matériaux analysés. La destruction du matériau par broyage, solubilisation, vaporisation ou autre permet de gagner en homogénéité de l'échantillon. De plus, cela permet de prélever les couches intérieures ce qui peut donner des indications sur différentes couches formant un objet (stratigraphie) et les évolutions chimiques selon la distance à la surface de l'objet (oxydation...). Pouvoir échantillonner en profondeur c'est aussi parfois s'affranchir des effets affectant la surface des matériaux (corrosion, pollution...). Cependant, la destruction d'une partie même infime d'un objet du Patrimoine est contre la politique de préservation de celui-ci. Il faut donc faire un compromis et généralement les quantités analysées sont très faibles, d'où l'importance d'une grande sensibilité de ces appareils.

Cette thèse porte donc sur l'étude des mécanismes de dégradation et leur implication sur l'identification des vernis anciens.

Les vernis artistiques sont étudiés depuis la seconde moitié du XX^{ème} siècle. L'évolution des techniques analytiques a permis d'approfondir considérablement les connaissances sur leur chimie et leur dégradation. Néanmoins, leurs identifications peuvent s'avérer difficiles du fait des nombreuses réactions photochimiques impliquées dans leur dégradation. En effet, si les marqueurs des vernis frais sont assez bien décrits dans la littérature, très peu d'études portent sur les mêmes caractéristiques de

résines vieilles. Ceci implique des expériences de vieillissement photochimique artificiel afin de transposer les résultats au cas des vernis anciens présents sur les tableaux.

Dans ce travail de thèse, dans un premier temps des vernis ont été élaborés à partir de préparations ancestrales à base des résines les plus usitées. Ces résines diterpéniques (sandaraque, colophane et copal de Manille), ou triterpéniques (mastic et dammar) ont été sélectionnées avec une attention particulière portée sur leurs origines botaniques. Ces vernis expérimentaux ont ensuite été vieillis artificiellement dans une enceinte d'irradiation et un suivi analytique de la composition chimique des échantillons a été réalisé par différentes techniques analytiques.

Les techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et UV/visible ont permis d'étudier les processus de photodégradation au cours de l'irradiation. Les développements analytiques réalisés sont ensuite présentés. Afin de séparer nos molécules, des polymères à empreinte moléculaire ont été réalisés avec le DHA et testés sur colonne SPE avant d'être analysés par CLHP. Plusieurs analyses de résines ont d'ailleurs été effectuées par chromatographie liquide et plusieurs colonnes testées, cependant ce sont les analyses par CPG-SM qui ont constitué la majorité du travail. Les différents paramètres de l'appareil ont été testés afin d'optimiser les conditions d'analyse pour la suite. La CPG-SM a permis de suivre l'évolution moléculaire des diterpènes, présentée dans la partie III des résultats, et des triterpènes, présentée dans la partie IV. En plus de l'élucidation de la composition moléculaire, une attention particulière a été portée à l'impact du vieillissement photochimique selon le type de vernis et selon la longueur d'onde d'irradiation, ainsi qu'à la cinétique de dégradation et aux mécanismes associés. Un chapitre sur la spectrométrie de masse expose, par la suite, l'étude des fragmentations des molécules et le choix de paramètres SM/SM adaptés qui nous ont permis d'identifier les molécules composant nos vernis ceci nous a également permis d'établir des critères de caractérisation de certaines familles de composés pourtant très proches. Finalement, les résultats sous irradiation artificielle ont été confrontés aux analyses de différents vernis anciens prélevés sur de nombreuses œuvres lors de leur restauration dans des ateliers spécialisés. Un corpus d'une vingtaine d'œuvres a permis de valider notre base de données et notre démarche analytique.

A Synthèse bibliographique

Partie I Les résines : propriétés et utilisations

Dérivé du latin *resina* le terme résine désigne une substance visqueuse et odorante exsudée par les végétaux pour des rôles de défense, de protection et de communication avec leur écosystème, à l'exception de la résine shellac produite par un insecte.

I Origine biologique

Les résines sont des métabolites secondaires. Elles ont, en effet, un rôle secondaire vis-à-vis du fonctionnement physiologique de la plante. Composées de terpènes et parfois de composés phénoliques, les résines peuvent être sécrétées par différents types de structures internes ou externes. La photosynthèse produit des carbohydrates dont la rupture donne des produits pyruvates. Ce sont ces produits qui sont transformés en terpènes et composés phénoliques suivant deux chemins biosynthétiques mettant en jeu du mevalonate (MVA) ou du 1-deoxy-D-xylulose-5-phosphate (DOXP). Les terpènes sont formés à partir d'unité d'isoprène (figure 1) et sont classés selon le nombre d'atomes de carbone qu'ils possèdent : les monoterpènes (C_{10}) et les sesquiterpènes (C_{15}) sont des composés volatils alors que les diterpènes (C_{20}) et les triterpènes (C_{30}) sont non volatils. Selon le chemin biosynthétique suivi, la plante produit soit des diterpènes et/ou monoterpènes soit des triterpènes et/ou sesquiterpènes. Il est donc possible de diviser nos résines selon le type de molécules terpéniques en présence, dans notre cas nous avons des résines diterpéniques et des résines triterpéniques ¹.

Les composés phénoliques comportent généralement un cycle aromatique et au moins un groupe hydroxyle. Ils peuvent avoir différentes fonctions au niveau de la plante : pigmentation des fleurs, protection contre les UV, communication avec les autres organismes vivants... On compte parmi elles le benjoin (*Styrax* spp.) et la résine storax (*Liquidambar orientalis* et *Altingia*) ^{1,2}.

La sécrétion extérieure de résine permet de piéger des ennemis de la plante ou de combler des blessures faites au tronc. Il faut également considérer que le grand nombre de molécules de différentes natures empêche une adaptation rapide des organismes néfastes à la plante et que certaines résines vont aussi attirer les prédateurs de ces organismes. Le rôle des résines est donc aussi de nature écologique ¹.

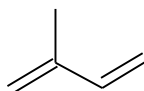


Figure 1. Molécule d'isoprène

Les plantes sécrètent d'autres composés qui sont souvent confondus avec les résines ¹:

- Les gommes sont chimiquement composées de polysaccharides hydrophiles, sucres complexes dérivés de monosaccharides. Elles sont donc, contrairement aux résines, solubles dans l'eau. De plus, leur processus de formation est totalement différent, les gommes provenant de la métamorphose d'une partie de la paroi des cellules végétales. Il arrive parfois que la gomme de l'arbre et sa résine se mélangent, on parle alors de « gomme résine ».
- La plante produit aussi naturellement de nombreux mono- et sesquiterpènes. Cette fraction peut être récupérée et traitée afin de donner de l'huile essentielle. Lorsque la proportion de ces composés associée à la résine est forte, on la nomme « oléo résine ».

- Des acides gras sont présents dans les cires, qui ont un rôle dans la cicatrisation de la plante et se distinguent chimiquement des huiles par la présence d'alcane à longues chaînes.
- Le latex est aussi sécrété par certaines plantes comme par exemple l'hévéa dans un but de protection. Sa composition, complexe et très distincte des produits précédents, comprend : des polyterpènes, carbohydrates, tannins, protéines, alcaloïdes et minéraux.

II Historique

Du fait de leurs nombreuses propriétés, les résines ont eu des fonctions variées au cours du temps. Encens dans le cas de l'oliban, les résines sont utilisés à des fins thérapeutiques et rituelles, on s'en sert parfois de colle ou pour étanchéifier les coques des navires. Elles sont aussi, pour certaines, utilisées dans la confection de vernis naturels. Ce matériau a donc toujours fait l'objet d'une exploitation et d'un marché extensifs, et a même permis l'essor de certaines régions du monde ¹.

Le marché de la résine remonterait à au moins 1800 ans av. J.C. Tout comme la soie ou les épices, il existait des routes de l'ambre (résine fossile) et de l'encens (résine oliban). Au IV^{ème} siècle av. J.C., le botaniste grec Theophrastus, décrivait l'utilisation des résines pour étanchéifier les bateaux. C'est ainsi que la résine de pin a d'ailleurs contribué à l'essor économique de l'Amérique du nord car nécessaire à l'étanchéification de la flotte britannique. Le nord de la Nouvelle-Zélande a connu, quant à lui, un afflux de population venue travailler à la collecte de résine de kauri lorsque ces arbres géants ont été exploités autant pour leur bois que leur « Copal de Kauri ». Ceci a duré jusqu'à la disparition de la majorité des arbres. Entre 1850 et 1950, ce sont 450 millions de kg qui ont été exportés de Nouvelle-Zélande. Jusqu'à la première moitié du XX^{ème} siècle, ses deux guerres mondiales et la généralisation des résines synthétiques, le marché de la résine était donc très important. On comptait au XIX^{ème} siècle jusqu'à 4000 tonnes de résines arrivant en Angleterre par an, une partie étant réacheminée et revendue par la suite dans d'autres pays Européens.

Les techniques d'exploitation de la résine diffèrent selon l'arbre. Cependant, afin de récupérer plus de résine, des incisions sont souvent pratiquées dans l'écorce des arbres. Dans le cas des pins, on parle de « gemmage », cette pratique était encore d'actualité il y a quelques décennies dans les Landes. De plus, la résine doit souvent être dure pour être exploitable. On ramasse donc certaines résines sous la terre ou au pied des arbres ; on peut également leur faire subir un long séchage voire un séjour prolongé sous terre afin d'obtenir cette propriété ^{1,3}.

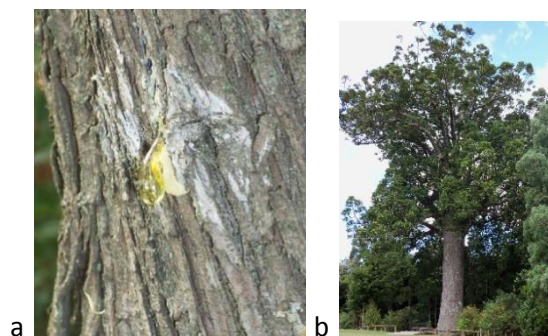


Figure 2. a. Résine exsudée naturellement par un *Juniperus oxycedrus* L. – b. Arbre Kauri

III Appellation et provenance des résines

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux résines naturelles couramment utilisées en Europe dans la fabrication des vernis à tableaux. En particulier, leur origine botanique (tableau 1) et géographique (figure 3).

classe	résine	appellation	famille	genre	espèce	Autres appellations
	Shellac		Cas spécial : sécrétée par un insecte asiatique (<i>Kerria lacca</i>)			Gomme laque
Résines diterpéniques	sandaraque		<i>Cupressaceae</i>	<i>Tetraclinis</i>	<i>T. articulata</i>	Vernix, gomme de Juniper, glassa, ...
				<i>Thuja (Thuja)</i>	<i>T. articulata</i>	
		Australienne		<i>Callitris</i>	plusieurs espèces	
		Belge		<i>Juniperus</i>	<i>J. communis</i>	
	copal	Kauri	<i>Araucariaceae</i>	<i>Agathis</i>	<i>A. australis</i>	
		de Manille			<i>A. dammara</i>	
		d'Afrique Orientale	<i>Leguminosae</i>	<i>Hymenaea</i>	<i>H. verrucosa</i> (copaliers)	
		d'Afrique Occidentale		<i>Copaifera (Guiboutia)</i>	copaïers	
		d'Amérique				
	colophane	(« de gemme »)	<i>Pinaceae</i>	<i>Pinus</i>		pece greca, rosin
	térébenthine	de Bordeaux	<i>Pinaceae</i>	<i>Pinus</i>	<i>P. maritima</i>	
		de Venise		<i>Larix</i> (mélèze)	<i>L. decidua</i>	
		de Strasbourg		<i>Abies</i>	<i>A. alba</i>	oglio di abezzo
		du Canada			<i>A. basalma</i>	
résines triterpéniques	mastic de Chios		<i>Anacardiaceae</i>	<i>Pistacia L.</i>	<i>P. lenticus L</i>	
	dammar		<i>Dipterocarpaceae</i>		500 espèces	
	benjoin		<i>Styracacées</i>			
	Gomme élémi		<i>Burseraceae</i>	surtout <i>Canarium</i>	Surtout <i>C. lizonicum</i>	

Tableau 1. Origines botaniques et appellations des résines couramment utilisées dans la fabrication de vernis

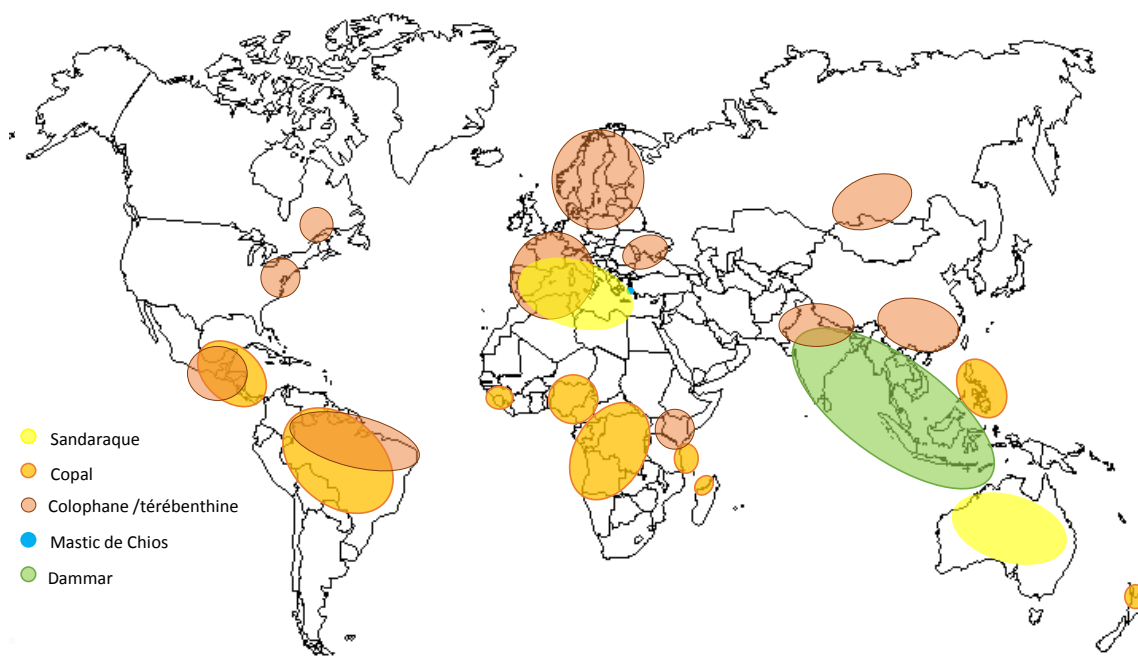


Figure 3. Origine géographique des résines couramment utilisées dans la fabrication des vernis.

IV Résines diterpéniques

Les résines diterpéniques sont composées majoritairement de diterpènes, molécules généralement tricycliques, à 20 carbones. On retrouve plus particulièrement des molécules de type abiétanes, pimaranes et labdanes.

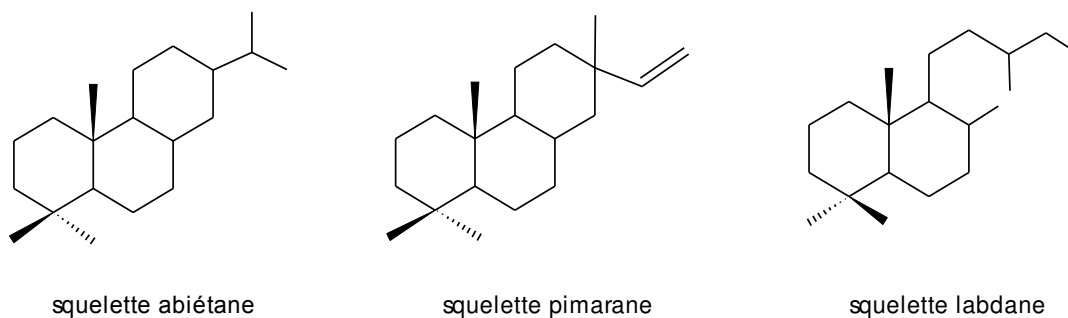


Figure 4. Squelettes des principales molécules présentes dans les résines diterpéniques.

1 Résine de Cupressaceae : la sandaraque

a Utilisations et questionnements terminologiques

Le terme sandaraque provient du grec *sandarákê* signifiant réalgar. Il désigne la couleur rouge de ce minéral de sulfure d'arsenic ou une résine provenant du *Tetraclinis articulata*. Dissoute dans l'huile de lin chauffée, elle donne le vernice *liquida*, recette très utilisée en Italie en particulier au XVI^{ème} 4. La

sandaraque fut utilisée du XII^{ème} au XV^{ème} siècle comme vernis alcoolique puis de nouveau en tant que vernis maigre aux XVII-XVIII^{ème}. Dissoute dans de l'alcool et de l'huile de ricin (ou de lavande) cette résine permet d'élaborer le « Vernis Français ». Utilisée dès le Moyen-âge, elle est aujourd'hui surtout employée pour des vernis à bois car elle donne un vernis dur et brillant. Il est intéressant de noter que la sandaraque est très dure et parfois difficile à dissoudre, ce qui pose des problèmes lors de la fabrication du *vernice liquida* en particulier. La sandaraque en poudre servait aussi à empêcher le papier de boire l'encre, d'où son appellation « sandaraque des écrivains » par Turquet de Mayerne⁵⁻⁸.

Cependant, le terme de sandaraque pose problème. En effet, l'appellation « résine sandaraque » a connu des changements au cours des siècles rendant difficile l'interprétation de certains textes.

Les auteurs des manuscrits anciens décrivent souvent la sandaraque comme de la résine de genévrier (*Juniperus*). Les genévriers apparaissent dans la nature sous différentes espèces d'arbustes selon les régions. Les principales sont : le *Juniperus communis* se trouvant dans les landes et bois calcaires et dont les « baies » noires (en réalité des cônes) peuvent être utilisées pour fabriquer de l'alcool, le *Juniperus oxycedrus* ou genévrier cade que l'on trouve en garrigue et dans les maquis, le *Juniperus thuriferus* espèce menacée qui provient du nord de l'Afrique et est exploité pour son bois et le *Juniperus phoenicea* qui s'étend sur le pourtour méditerranéen. L'appellation « Gomme de Juniper » est souvent utilisée, elle apparaît dès le XV^{ème} siècle dans le manuscrit de Jacobus de Tholeto⁹. Notons que le terme même de gomme n'est ici pas approprié, la sandaraque étant une résine sans fraction gomme. On retrouve aussi la sandaraque sous le terme « vernix » car elle était la résine principalement employée pour les premiers vernis¹⁰.

Dès le XVI^{ème} siècle, certains auteurs dénoncent une confusion dans l'emploi de l'appellation sandaraque¹¹. Cependant, jusqu'au début du XIX^{ème} siècle, ce terme est lié à la résine de genévrier, erreur commune jusqu'à la fin du XIX^{ème}. Ce siècle marque un tournant car la sandaraque apparaît alors aussi sous le nom de résine de *Thuya articulata* qui correspond au genre *Tetraclinis*. Le *Tetraclinis articulata*, du fait de sa ressemblance avec l'espèce *Callitris*, fut aussi pendant une période classé sous le nom de *Callitris quadrivalvis*. La sandaraque australienne provenant d'arbres de l'espèce *Callitris* n'était, elle, pas exportée¹.

Le lieu d'exploitation de la résine était vraisemblablement le pourtour méditerranéen, plutôt en Italie et Afrique du Nord. La sandaraque africaine était exportée du port de Mogador d'où l'appellation parfois utilisée « sandaraque de Mogador »¹.

La distinction est maintenant claire. La résine sandaraque commercialisée aujourd'hui est celle exsudée de l'arbre *Tetraclinis articulata*, petit conifère de la famille des *Cupressaceae*. Elle se distingue ainsi de la « sandaraque allemande » provenant elle du genévrier.

Quant à la résine anciennement employée, on ne sait pas si elle appartenait à une espèce de genévrier ou bien au *Thuya articulata*. En effet, celui-ci a été décrit comme espèce à part uniquement à partir de 1791 et aurait donc anciennement été décrit sous le nom de *Juniper*. Il est par conséquent difficile de connaître la véritable origine botanique de la sandaraque avant le XIX^{ème} siècle surtout qu'il semblerait que le terme sandaraque ait aussi désigné parfois de l'ambre ou de la résine copal.

Lorsque l'on essaie de reproduire des vernis à partir de sandaraque, il faut donc garder à l'esprit cette problématique concernant la résine effectivement désignée par la recette selon l'époque.



Figure 5. a) *Juniperus*, b) résine sandaraque et c) *Tetraclinis articulata*

année textes	Définition Sandaraque
1440	Gomme de Juniper ⁹
1549	« Le Juniper produit une résine similaire à le mastic, appelée (quoique impropre) sandaraque » ¹¹
17 ^{ème}	Gomme de Juniper ¹²
1720	Gomme de Juniper ¹³
1764	Le genévrier produit de la sandaraque ¹⁴
1765	"genévrier en arbre, & du cèdre baccifère à feuilles de cyprès" ¹⁵
1770	résine de grand genévrier = vernix ou sandaraque des Arabes ¹⁶
1771	« On prend de la gomme de genévrier qui est la sandaraque » ¹⁷
1772	Résine de genévrier ⁵
1803	Idem 1770 ¹⁸
1804	Juniper ¹⁹
1807	résine du "grand genévrier qui pousse en Afrique " et de l'oxycèdre (rare) ²⁰
1845	<i>Juniperus communis</i> Sur le commerce surtout <i>Thuya articulata</i> (syn. <i>Tetraclinis articulata</i>) ²¹
1886	<i>Juniperus communis</i> <i>Thuya articulata</i> ²²
1901	Alerce tree, <i>Callitris quadrivalvis</i> (syn. <i>Tetraclinis articulata</i>) ²³
1920	Afrique → <i>Callitris quadrivalvis</i> Australie → <i>Callitris</i> <i>calcarata</i> (pin noir) <i>glauca</i> (pin blanc) <i>arenosa</i> <i>cupressiformis</i> <i>columellaris</i> <i>verrucosa</i> ≠ de « German sandarac » = résine venant du Juniper ²⁴
2003	Afrique → <i>Tetraclinis articulata</i> Australie → <i>Callitris</i> <i>endlicheri</i> (syn. <i>calcarata</i>) <i>preissii</i> <i>Verrucosa</i> <i>glauca</i> (syn. <i>hugelii</i>) ¹

Tableau 2. Évolution du terme sandaraque dans la littérature spécialisée au cours du temps.

b Composition moléculaire

La sandaraque provenant du *Tetraclinis articulata* est une résine fortement odorante, de couleur généralement jaune clair et avec un point de fusion autour des 145°C. Elle est composée à environ 80% d'acide sandaracopimarique, 10% d'acide callistrique et 2% d'acide sandaracinique²⁵. Peuvent s'y ajouter d'autres composés en quantités moindres, tels l'acide agathique, acide agatholique, acide acetoxys agatholique, et totarolone ou encore des phenols (totarol, ferruginol et manool) ainsi que des labdanes^{8,26-28}. La composition relative varie en fonction de la provenance. Tout comme le copal, cette résine possède aussi une fraction d'acide communique qui a tendance à se polymériser²⁷.

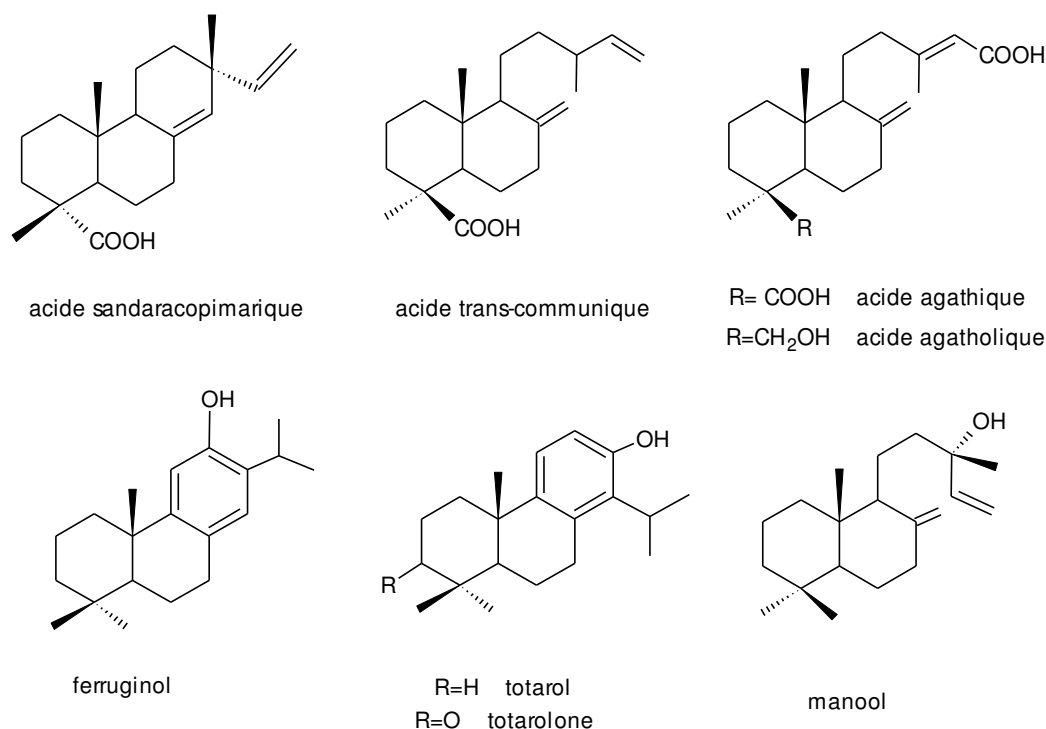


Figure 6. Principales molécules présentes dans de la résine sandaraque non dégradée.

2 Les résines copal

Ce terme provient de *copalli*, qui en nahuatl (langue indigène d'Amérique du Nord et centrale) signifie résine. Un grand nombre de résines aux origines botaniques variées ont été ou sont appelées copals. En Amérique centrale et du sud la plupart des copals proviennent de la famille des Burseraceae. En Europe en revanche, ils sont répartis dans deux familles : les Leguminosae et les Araucariaceae. Ce sont des résines très dures avec un point de fusion élevé, elles sont parfois traitées par pyrolyse. Tout comme l'ambre, elles connaissent un fort succès : (i) pour la fabrication des vernis destinés à imiter la laque asiatique (ii) en tant que médium pour la peinture à l'huile et l'encaustique. Historiquement, des résines appelées *glassa* ou *fornis* dont la description semble correspondre à des copals sont citées, le terme de copal n'apparaissant que tardivement après la découverte des Amériques²⁹. Watin⁵ présente le copal comme la résine à la base des vernis à l'huile avec le karabé. De plus, il avance qu'on pourrait éventuellement ranger cette résine dans la catégorie des bitumes. Tripié Deveau²¹ nous apprend que le copal est appelé « gomme animée » en Angleterre alors que celle-ci correspond à la résine de courbaril ou copal demi-dur en France. Il rajoute que « dans le commerce on désigne sous le

nom copal toutes les résines qui sont susceptibles de former des vernis gras, et qui dans leur état naturel ne se dissolvent qu'imparfaitement dans l'alcool ». Les confusions ont donc pu être pendant une longue période assez courante. Les peintres flamands appréciaient beaucoup cette résine pour sa dureté, propriété pour laquelle elle reste utilisée de nos jours. Dans les années 1980-90, les pays exportateurs étaient majoritairement l'Indonésie et les Philippines^{1,3,6,8,26,30,31}. Le nom des copals reflète généralement le lieu de provenance de la résine. On trouve ainsi les variétés suivantes :

- Le copal de Manille, provenant des arbres de l'espèce *Agathis dammara*, tient son nom du port d'exportation, situé dans les Philippines, mais provenait très certainement d'autres îles et archipels. Ce copal est très utilisé pour la fabrication de vernis, en particulier en Allemagne. Utilisée comme médium ou vernis, cette résine était assez prisée par les peintres flamands et en Angleterre au XIX^{ème}. Cependant, son utilisation en tant que vernis final est proscrite au XX^{ème} siècle, ce dernier devenant noir et insoluble avec le temps^{1,6,26}.
- Le copal de Kauri, provenant des arbres de l'espèce *Agathis australis*, est produit en Nouvelle-Zélande et exporté dès 1845 aux Etats-Unis. Ce copal possède un temps de séchage assez long ; cependant, son faible jaunissement dans le temps et sa facilité d'emploi en font une résine de choix pour la confection de vernis. En effet, ce copal se mêle plus facilement à l'huile qu'aux autres résines, et nécessite donc une température de chauffe plus faible. Ceci apporte donc une plus grande sécurité lors de la fabrication en usine. Les arbres kauris (*Agathis australis*) sont aujourd'hui protégés et cette résine n'est plus commercialisée^{1,3,26}.
- Les copals d'Afrique proviennent de différentes essences botaniques dont la nature a changé avec le temps^{1,3,21,23}.
À la fin du XIX^{ème} siècle, ceux-ci provenaient en très large majorité du Congo (étant à l'époque une colonie Belge) et était extrait principalement d'arbres de l'espèce *Copaifera demeusei*. La prise d'indépendance (1960) et les guerres civiles vont conduire à l'arrêt de l'exploitation de cette variété de copal.
Le copal de Sierra Leone, provenant des arbres de l'espèce *Copaifera copallifera*, a été découvert en 1678 et avait la particularité d'être ramassé en bord de rivière. Son exploitation est restée assez limitée. Cependant, Hurst²³ indique qu'il possède la meilleure qualité des résines produite en Afrique.
D'autres sources sont parfois mentionnées : (i) le Benguela et l'Angola produisent ainsi des copals chimiquement altérés par un séjour prolongé dans la terre, l'espèce prédominante est *Gossweilerodendron balsamiferum* aussi nommée localement *agba*. (ii) Le copal de Madagascar (*Hymenoea verrucosa*) est, quant à lui, un commerce important pour cette île et a la particularité d'être très dur, il s'agit de la même espèce que le copal de Zanzibar.
- Les copals d'Amérique du sud proviennent généralement d'arbres de la famille des Burseraceae. Ils ont également pu être importés de façon assez irrégulière^{1,32}.

Cas particulier du copal de Manille

Du fait du grand nombre de copals différents, leurs compositions chimiques sont extrêmement variées. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié exclusivement la variété la plus utilisée dans le domaine artistique, le copal de Manille. Nous nous concentrerons donc sur ce copal provenant majoritairement de l'*Agathis dammara*.



Figure 7. a) *Agathis dammara* (copal de Manille), b) résine copal de Manille, c) Plante appartenant au genre *Copaifera*.

D'un point de vue chimique le copal de Manille est très proche de la sandaraque et est composé majoritairement de molécules d'acide sandaracopimarique, d'acide agathique et d'acide communiqué. Celui-ci se polymérise rapidement pour donner de l'acide polycommuniqué qui confère au copal vieilli une grande dureté^{26,33}.

3 Les résines de conifères : térébenthines et colophane

a Description des espèces principales et de leur utilisation

Les résines de conifères ont une odeur forte et caractéristique, elles ont été employées dans un large panel d'applications. En Europe, les utilisations principales ont été l'étanchéification des bateaux¹, la préparation de remèdes médicaux (ce dès le I^{er} siècle où elle était utilisée sur les plaies à la tête)³⁴, dans le domaine artistique, etc. Ces résines sont ainsi utilisées couramment pour confectionner des vernis du fait de leurs propriétés de brillance et de limpidité. La térébenthine peut se trouver sous forme d'essence et de résine. Les différents types de térébenthines sont habituellement nommés selon leur région de production ; on retrouve ainsi la térébenthine de Venise, de Bordeaux ou commune, de Strasbourg ou d'Alsace, du Canada et de Copahu (*Copaifera officinalis* - Amazonie)^{1,6,8,35,36}. Il n'est pas toujours évident de savoir si les térébenthines étaient employées sous leur forme native comme celle de Venise ou après transformation.

- La térébenthine de Venise (*Larix decidua*) est celle réputée de meilleure qualité. Cependant, son prix est élevé et certains lui préfèrent ainsi la térébenthine de Bordeaux, moins onéreuse. Diluée dans de l'essence de térébenthine, elle a été utilisée comme vernis de retouche ou ajoutée à de la résine mastic ou de la sandaraque, avec ou sans huile, d'après Turquet de Mayerne (XVII^{ème})⁷.
- La térébenthine de Bordeaux (*Pinus maritima*) produite dans les Landes conduit à un vernis cassant qui jaunit rapidement, elle n'est donc pas recommandée pour la fabrication d'un vernis final. Lorsque l'on distille la térébenthine, on en retire 18 à 22% d'essence, appelée essence de térébenthine. Le reste constitue une résine appelée **colophane** « de gemme ». Si l'on retire la colophane du bain, qu'on la laisse égoutter et refroidir, on obtient de l'arcanson brut que l'on peut purifier par la suite. Si l'on brasse la colophane et l'eau avant de sécher... on obtient un matériau appelé résine jaune ou poix-résine. Un autre terme se rapportant à la térébenthine est le galipot, il représente la sève qui reste collée à l'écorce de l'arbre, y sèche et se résinifie. La colophane peut être tirée de différentes espèces de pin. Il existe d'autres types de

colophane que celle de gemme: la colophane de bois, extraite de souches de pin grâce à un solvant benzénique, et la colophane de tall oil, sous-produit de la fabrication de la cellulose. Cependant, la colophane de gemme est la variété la plus largement utilisée dans les vernis. La colophane permet de donner de la brillance au vernis mais celui-ci se fissure très vite lorsque qu'elle est présente en trop grande quantité. Elle est donc souvent utilisée en tant que simple adjuvant. La colophane est moins dure que d'autres résines diterpéniques et moins chère, on la retrouve très souvent dans les vernis anciens ^{5,35}.

- La térébenthine de Strasbourg (*Abies alba*) fut, pour sa part, utilisée vers le XVI^{ème} siècle avec de l'huile ou du naphta (désignant anciennement toute sorte de pétrole), on la retrouve parfois mélangée au mastic au XVII^{ème} siècle. Elle se rapproche de la térébenthine du Canada mais cette espèce donne un vernis sujet à une forte dégradation. Le terme *olio* (ou *oglio*) *di abezzo* désigne parfois la térébenthine de Strasbourg ⁶.
- La térébenthine du Canada (*Abies balsama*) donne un vernis sujet à de fortes dégradations. Son utilisation principale est le collage de matériel optique.



Figure 8. a. *Larix decidua* – b. *Abies alba* – c. *Pinus maritima* – d. Gravure de Gustave de Galard, illustrant le gemmage au crot en 1818 à la Teste de Buch (Gironde, Aquitaine, France) - arrière-plan : résine colophane.

b Composition moléculaire

Les résines de conifère sont composées en majorité de molécules : (i) de type abiétane, comme les acides abiétique, palustrique et déhydroabiétique, (ii) de type pimarane, comme les acides pimarique, sandaracopimarique et isopimarique, (iii) de type labdane. La térébenthine de Venise se distingue des autres par la présence de larixyl acétate et larixol. La térébenthine de Strasbourg contient, pour sa part, de l'abiéanol. Cependant, les marqueurs chimiques spécifiques aux genres botaniques se dégradent assez rapidement, et il est ainsi très difficile de différencier les térébenthines les unes des autres ^{26,37,38}.

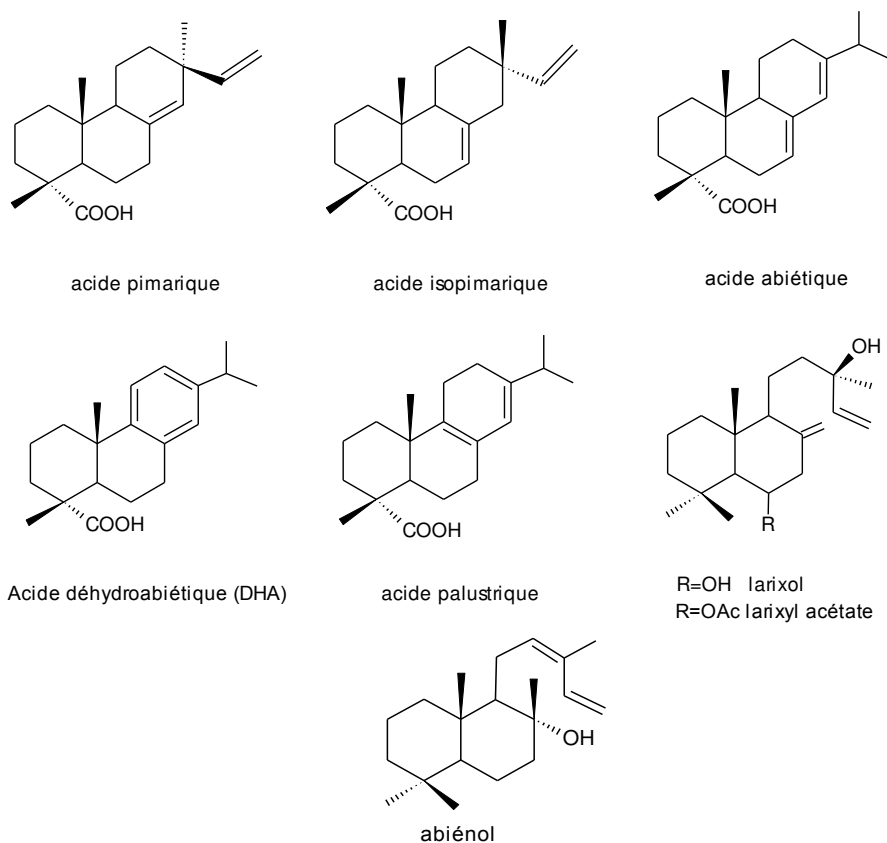


Figure 9. Principales molécules présentes dans les térébenthines et la colophane fraîches.

V Résines triterpéniques

Les résines triterpéniques sont majoritairement formées de triterpènes, molécules tétra- ou pentacycliques à 30 carbones. On retrouve plus particulièrement des molécules de type oléane, ursane, dammarane, lupane, hopane et euphane.

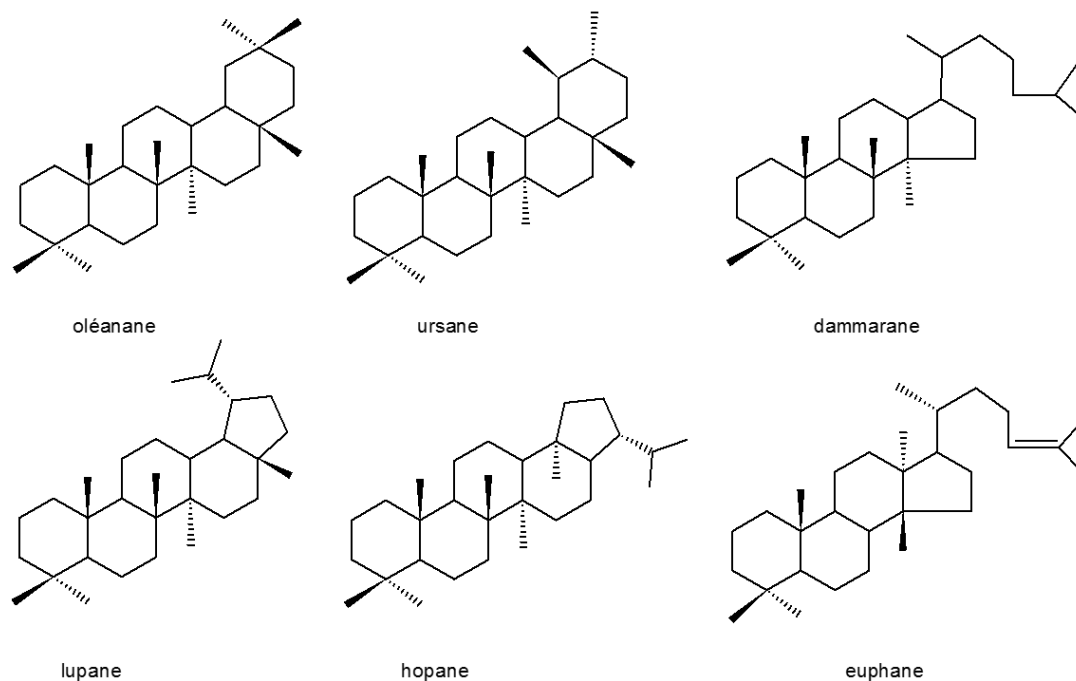


Figure 10. Squelettes des principales molécules présentes dans les résines triterpéniques

1 Résine d'Anacardiaceae : le mastic

a Description des espèces principales et de leur utilisation

Provenant du grec mastikhê, ce nom apparaît au XIII^e sous l'orthographe mastich et est lié à l'utilisation de cette résine en tant que masticatoire. Cette résine est connue depuis l'antiquité, utilisée par les égyptiens de l'ancien empire sous le nom de *fatti*, mentionnée par Theophrasus en 400 av. J.C. et dans la Bible (Apocrypha, Sus.1.54) « *Now then, if thou hast seen her, tell me, under what tree sawest thou them, accompanying together? Who answered, Under a mastic tree* » (Le livre de Suzanne ³⁹). Prisée pour ses vertus médicales, en particulier pour les soins dentaires, son odeur rafraichissante permet aussi bien de rafraichir l'haleine que de masquer l'odeur des plaies. On lui reconnaît des propriétés antioxydantes et antibactériennes contre les *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis* et différentes espèces de *Pseudomonas*. Dans l'alimentaire, le mastic est utilisé afin d'aromatiser les boissons alcoolisées (vin pendant la Rome antique, ouzo), sert de chewing-gum et donne lieu à un parfum de glace en Grèce. Il est également utilisé comme adhésif médical ^{1,8}. *

Bien que souvent associée à l'île de Chios qui produit la variété *Pistacia lentiscus* L., le mastic peut avoir d'autres provenances. L'espèce *P. atlantica* a été retrouvée dans des tombes égyptiennes et est toujours produite à Chypre où elle sert de chewing-gum. La résine provenant du *P. terebinthus* a aussi été très utilisée en pharmacologie, cependant Pline l'ancien dit que « *le mastic blanc de l'île de Chios est le meilleur de tous* »³⁴.

Du fait de ses différentes propriétés, le mastic fait l'objet d'un fort commerce depuis plus d'un millénaire. Au XIV^{ème}, le mastic commence à être commercialisé sous l'égide de la Maona qui crée un véritable monopole de cette résine. Plus cher que certaines autres résines, il en existait des contrefaçons. Cette résine peut d'ailleurs exister en différentes qualités, la supérieure est nommée *mastic mâle* ⁵. Après le massacre de la population de l'île de Chios par les Turcs en 1822 la plus grosse partie de la production est envoyée en Orient où elle connaît un fort succès. Le commerce se développe et rapporte argent et avantages socio-économiques à l'île. La libération a lieu en 1912 et c'est en 1938 que naît l'Union des Producteurs de Mastic de Chios toujours en place de nos jours⁴⁰. En 1900, ce sont 600 t par an qui sont exportées de Chios. En 1973, ce chiffre a baissé de moitié, comme pour la plupart des résines décrites auparavant, du fait de l'essor des résines de synthèse. Sa récolte est aujourd'hui soumise à des restrictions : la résine ne peut être collectée qu'entre les mois de juillet et octobre après incisions sur l'arbre. Afin d'avoir une résine dure cette collecte se fait en matinée sur l'arbre ou sur des pierres habituellement positionnées autour du tronc afin que les gouttes tombant de l'arbuste ne se mélangent pas à la terre ⁸.

Dans le milieu artistique le mastic est utilisé pour la fabrication de vernis dès le IX^{ème} siècle. Très populaire en tant que vernis gras autour du XVI-XVII^{ème}, on l'utilise au XIX^{ème} en tant que vernis maigre. Le vernis devenant cassant, sensible au bleuissement et sujet à la dégradation par les moisissures les recettes des vernis mastic comportent généralement des additifs. Il est aussi possible d'utiliser de le mastic dans des media de peinture, en particulier le gel *Meguilp* et la tempera ⁸. Cette résine fut très utilisée pendant une période au Louvre, car entrant dans la composition de certaines couleurs de

* Bien que le nom mastic soit dans la langue française de genre masculin, le genre féminin est utilisé dans le domaine artistique afin de faire la différence avec le mastic utilisé lors du masticage (opération consistant à combler les fissures ou les manques). Aucune confusion n'étant possible dans cette thèse traitant uniquement des résines, le genre masculin a été gardé.

retouche.



Figure 11. a. Tableau de Delacroix « Le massacre de Scio », 1826 – b. Pistacia lentiscus – c. résine mastic

b Composition moléculaire

La résine mastic est composée principalement de nombreux dérivés triterpéniques à quatre ou cinq cycles suivant toujours les mêmes squelettes (oléanane, ursanes, lupane, euphane, dammarane). Les principaux constituants chimiques sont les acides oléanonique, masticadiénoïque et moronique ainsi que l'hydroxydammarénone. On observe également d'autres triterpènes dont des aldéhydes oléaniques et l'euphane. Les biomarqueurs caractéristiques de cette résine sont notamment le tirucallol (résine fraîche), l'acide moronique et l'acide masticadiénoïque. De plus, elle possède une fraction polymérique composée de cis-1,4-poly- β -myrcène^{6,26,37,41-45}.

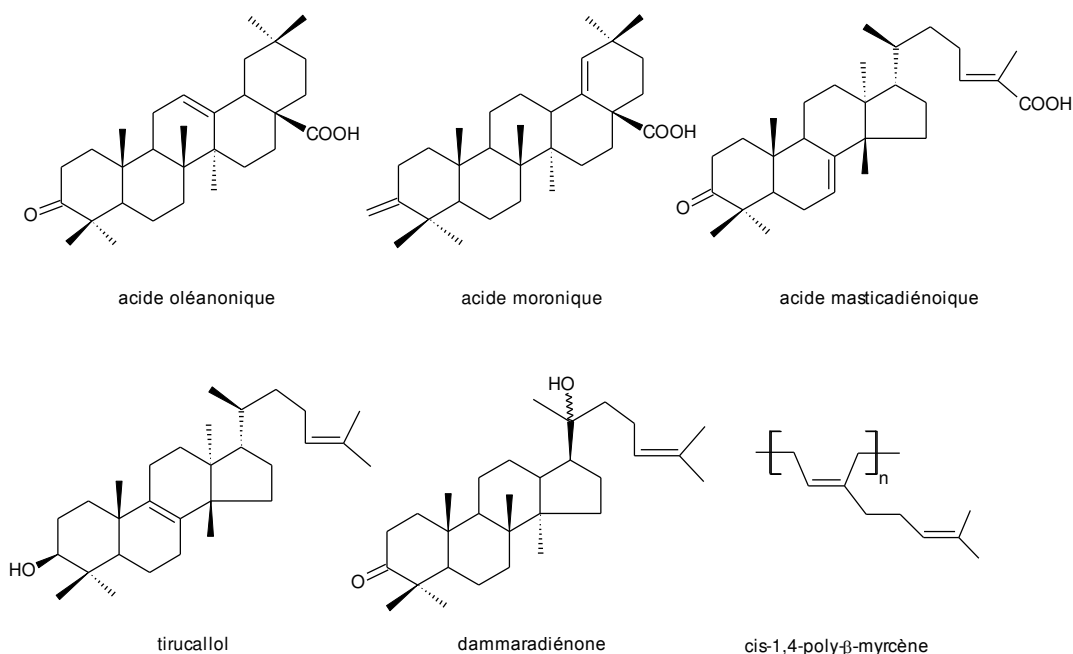


Figure 12. Structure des principales molécules présentes dans la résine mastic.

Dietemann et al. ont étudié l'évolution des différentes fractions présentes dans le mastic au cours du vieillissement et les ont résumé au schéma suivant (Figure 13). Il apparaît clairement que des radicaux apparaissent dès que la résine est exsudée. Par la suite des premiers produits d'oxydations sont formés. Après stockage à l'obscurité, la plupart des triterpènes ont été oxydés et le vernis est très jauni

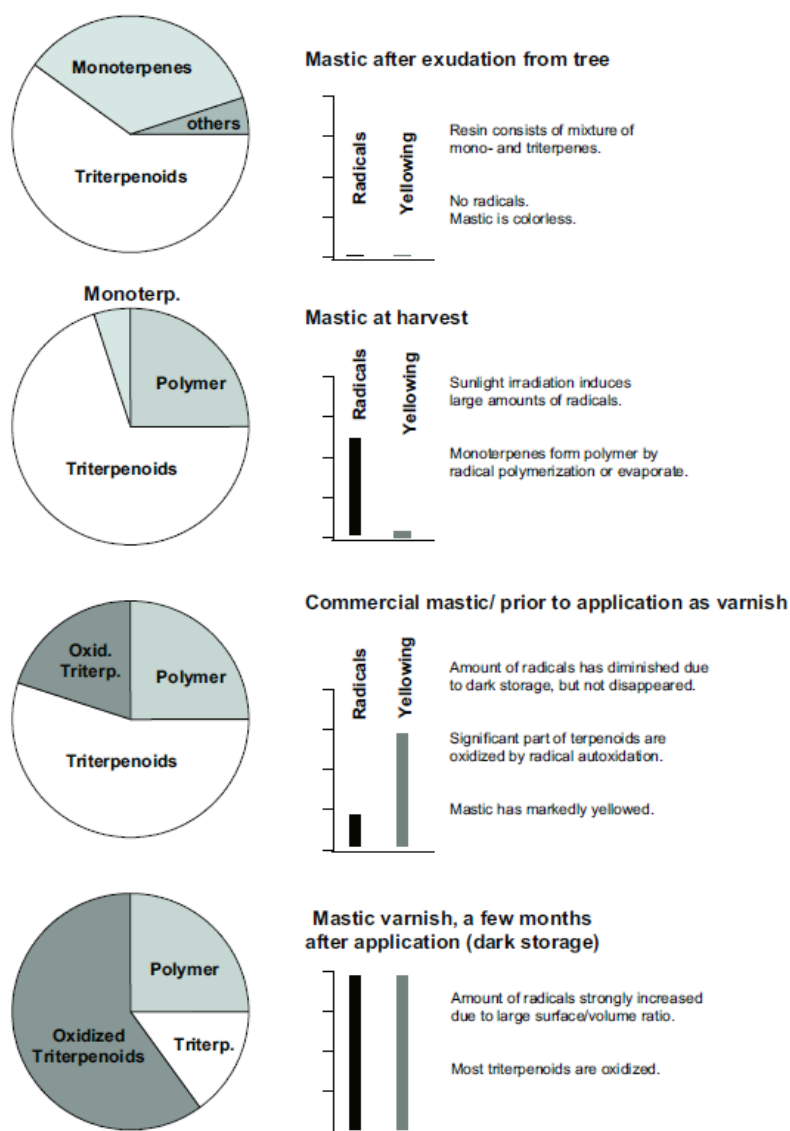


Figure 13. Étapes dans la vie d'un vernis mastic données par Dietemann et al. (2009)⁶.

2 Résines de Dipterocarpaceae : les dammars

a Description des espèces principales et de leur utilisation

Du malais *damar* représentant l'arbre asiatique donnant cette résine ce terme apparaît en 1820, on trouve aussi bien l'appellation damar que dammar. Les locaux appellent damar toutes les résines mais généralement, le terme se réfère à des résines de Dipterocarpaceae et Burseraceae. Certaines confusions ont aussi été faites avec l'*Agathis dammara* qui est en fait un copal comme dit précédemment. Actuellement, sont appelées dammar les résines provenant de plusieurs centaines d'espèces différentes de Dipterocarpaceae, leurs compositions et propriétés diffèrent ainsi souvent selon leur origine. La plus estimée est la dammar Batavia qui est récoltée à Java et Sumatra et provient majoritairement du *Shorea wiesneri* ou d'*Hopea*. La collecte se fait par incision sur des troncs d'au moins 30 voire 50 ans. Les morceaux sont classés par catégorie de taille allant de A (plus gros) à F (poussière)^{1,47,48}.

La résine dammar n'est pas utilisée régulièrement avant le XIX^{ème}, période à laquelle elle est décrite

par Lucanus en 1829⁸. Les locaux l'utilisaient auparavant sous forme pulvérisée pour la confection de torches mais ce n'est qu'à partir de cette époque en Europe, après avoir été ramenée d'Asie par les Portugais, que cette résine est utilisée dans les vernis et devient rapidement très populaire. Les vernis dammar sont d'ailleurs toujours usités de nos jours. Le vernis produit est clair et jaunit moins que le mastic ; cependant il reste fragile et a tendance à coller lorsqu'il fait trop chaud. Moins chère que le mastic cette résine est aussi utilisée dans les média^{1,6,8,31,47}.



Figure 14. a. Plante de type Shorea – b. Résine dammar – c. Collecte de dammar à Sumatra³¹

b Composition moléculaire

La dammar est composée à 62.5% de polycadinène (partie polymérique souvent appelée résène) et 23 % d'acides résiniques. Cette résine contient de nombreux dérivés triterpéniques à quatre ou cinq cycles suivant les squelettes triterpéniques classiques (dammarane, oléane, ursane). On observe en particulier la présence de dammaradiénol (deux isomères) et de d'hydroxydammarénone (deux isomères). Les acides majoritaires présents sont l'acide dammarénolique, l'acide oléanonique et l'acide ursonique. La dammar possède, tout comme le mastic, une fraction polymérique composée de polycadinène^{26,42,45,49}. Toutes les dammars ont un profil similaire et les mêmes proportions pour les composés suivants : acide 2 α ,3 β -dihydroxyoléan-12-èn-28-oïque ; acide 2 α ,3 β -dihydroxyurs-12-èn-28-oïque ; acide 2 α ,3 β -dihydroxyoléana-2,12-dièn-28-oïque; acide 2 α ,3 β -dihydroxyursa-2,12-dièn-28-oïque (majoritaire). Le bétulonol est une molécule potentiellement caractéristique du genre *Dipterocarpus* et pourrait permettre de les distinguer des mastics mais aussi du genre *Shorea* (Figure 15)⁴⁸.

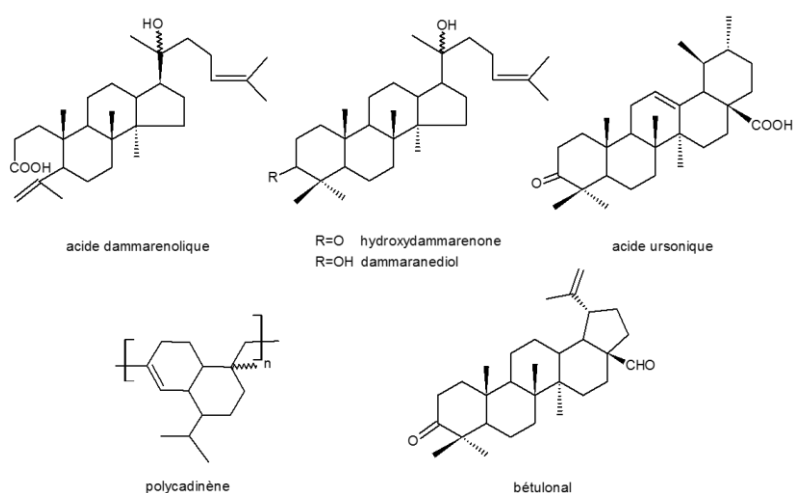


Figure 15. Structures des principales molécules présentes dans la résine dammar.

Partie II Les vernis : fabrication et utilisations

Le terme vernis proviendrait du latin médiéval *veronice*, désignant la sandaraque, ou du grec *beronikê*, provenant de *Berenikê* première ville d'export de la résine (actuellement Benghazi). Les vernis artistiques ont un double rôle. Le premier, esthétique, est de redonner de l'éclat aux couleurs en les saturant⁵⁰. Le second est de constituer un film de protection contre les facteurs externes d'altération.

Les vernis naturels sont fabriqués à partir de résine naturelle dissoute dans différents médias :

- de l'alcool, on obtient alors un vernis alcoolique,
- de l'huile, généralement de lin, donnant un vernis gras,
- de l'essence, formant un vernis maigre.

Les premiers « vernis » étaient constitués d'une simple couche d'huile, puis les vernis à l'huile et à l'alcool sont apparus. Les premières résines utilisées étaient la sandaraque toujours utilisée aujourd'hui pour les vernis à bois, la colophane et les térébenthines, et le mastic qui reste une résine souvent choisie pour le (re)vernissage des œuvres. Les vernis maigres, à l'essence de térébenthine, n'apparaissent qu'au milieu du XVI^{ème} siècle^{4,5,21,22,29}. Les vernis synthétiques (acryliques et cétoniques) ont été créés au XIX^{ème} siècle et développés après la première guerre mondiale comme vernis industriels. Ils ont été utilisés comme vernis à tableaux mais posent un problème d'irréversibilité car il est très difficile de les enlever une fois dégradés^{8,51}.

La résine est choisie avec un indice de réfraction proche de celui de l'huile utilisée pour peindre, même si il a été montré que son impact visuel est faible⁵². Ainsi l'application de vernis permet d'obtenir la même saturation que lorsque l'œuvre a été peinte. Certains peintres jouent avec le jaunissement, ou l'assombrissement des peintures. Quelques résines sont choisies pour la coloration qu'elles donnent à la peinture lorsqu'elles sont utilisées dans les vernis, en particulier le sandragon. Afin de respecter cela, des politiques muséales préconisent de laisser une certaine épaisseur de la couche de vernis ancien intacte lors des interventions sur les œuvres. Certains peintres ont aussi décidé de ne pas apposer de vernis, comme des impressionnistes, ou bien vont choisir une autre forme de recouvrement. Par exemple, Rubens utilisait de l'huile pure et Palomino (peintre espagnol du XVII-XVIII^{ème} siècle) préconisait l'emploi du blanc d'œuf⁵³.

Le choix du type de vernis utilisé dépend de nombreux critères : matériau sur lequel il est apposé, effet visuel désiré, environnement de l'œuvre, réversibilité, protection, préférences personnelles du vernisseur... Le lieu d'exposition de l'œuvre est également important dans le choix du vernis utilisé. En effet, les vernis gras offraient une meilleure protection pour l'extérieur, alors que les vernis alcooliques étaient préférés en intérieur ou dans un lieu soigné pour leur brillance, légèreté et l'absence d'odeur⁵.

Le vernis est apposé lors du « vernissage » (anciennement « vernissure »), ce nom est d'ailleurs aussi utilisé de nos jours dans le langage courant pour caractériser la première d'une exposition. Il était coutume d'attendre un an minimum avant d'apposer un vernis sur une œuvre afin que la peinture soit totalement sèche et pouvoir l'exposer au public. Cette tâche était souvent effectuée non pas par le peintre lui-même, mais par des vernisseurs dont le travail était généralement moins soigneux et effectué à la hâte⁵⁰. Le vernis était légèrement réchauffé avant d'être mis sur la toile et étalé à la main. Certains peintres avaient pour habitude de poser un premier vernis qu'ils enlevaient par la suite lors de l'apposition du vernis final. Une fois le vernis apposé, il était mis à sécher dans des étuves et parfois

même en extérieur, parfois au soleil si celui-ci n'était pas trop fort ^{5,19,21}. De plus, le vernis n'est pas toujours monocouche : en 1830, Mérimée a présenté un système de vernissage à deux couches : une première couche de vernis au copal avec un rôle de protection sous un vernis brillant facile à enlever (généralement à base de mastic) ²⁷.

Le vernis à retoucher est différent du vernis, le peintre l'utilise pour repartir sur une base homogène lorsqu'il peint sur une période de temps étendue. Cela va gommer les ambus (zones mates) provoqués par la différence d'interaction avec l'huile des différents pigments utilisés ⁸.

I Historique

Dès le V^{ème} siècle av. J.C., quelques traités apparaissent sur l'art portant tout d'abord sur la beauté puis sur les techniques utilisées ⁵⁴. Les peintres ont longtemps été des artisans dont l'art était transmis de maître à apprenti dans les ateliers. Cette formation passait nécessairement par l'apprentissage des différentes techniques permettant de confectionner les différents matériaux nécessaires à la réalisation d'une œuvre. La plupart des recettes ont ainsi été tenues secrètes et transmises uniquement dans ce cadre confidentiel et particulier. Pour ces raisons, il existe peu de manuscrits donnant des recettes de vernis avant le XVI^{ème} siècle, et celles-ci sont parfois peu précises. Ce statut change avec l'instauration du titre d'artiste peintre (loi de finances du 22 octobre 1798) et l'essor du commerce des matériaux prêts à l'emploi et de synthèse (première synthèse de l'alizarine en 1869).

On ne sait pas exactement quand apparaissent les vernis mais Pline fait mention (section XXXVI, paragraphe 34 ⁵⁵) d'un matériaux pouvant s'apparenter à un vernis. Celui-ci était utilisé par Apelle sous les termes suivants : « *une encre si légère, que, tout en donnant par le reflet plus de vivacité aux couleurs, tout en les préservant de la poussière et des ordures, elle ne se laissait voir que lorsqu'on était assez près pour y toucher* ». Cette encre légère est parfois également traduite par « *couche d'atramentum* », sans qu'aucune recette ne soit donnée. La première recette de vernis apparaît dans le Manuscrit de Lucques datant du VIII^{ème}-IX^{ème} siècle. Au XII^{ème} siècle, le moine Théophile fait mention d'un vernis composé de sandaraque dans de l'huile, apposé à chaud sur la peinture ¹⁰. Les recettes des vernis et résines utilisées ont évolué dans le temps. Ainsi, au XVII^{ème} siècle, les résines les plus utilisées pour les vernis à tableaux étaient la sandaraque qui servait de base aux vernis alcooliques (sauf ceux à la laque), le copal et karabé pour les vernis gras, la térébenthine ou la colophane mélangée aux autres pour donner du brillant et la résine mastic ⁵. D'autres résines ou adjuvants pouvaient aussi être utilisées en petites quantités ou pour donner certaines propriétés aux vernis ^{5,6}. Nous retiendrons les suivantes :

- Le baume de Copaiba (*Copaifera officinalis*): résine liquide utilisée parfois comme additif au XIX^{ème} et par les conservateurs lors du traitement de tableaux.
- Résine animée (de Courbaril) : utilisée dans l'alcool et essence de térébenthine.
- Résine gutte : vient de l'espèce *Carcapulli*. Utilisée dans l'alcool pour les vernis à l'or.
- Camphre : ajouté en petite quantité dans les vernis alcooliques.
- Sandragon ou Sang Dragon : peut être utilisé dans tous les vernis pour donner une teinte rougeâtre.
- Laque ou shellac : utilisée pour les fonds noirs ou bruns, elle est généralement utilisée dans l'alcool. Il faut en mettre peu car elle a tendance à colorer.
- Asphalte (bitume de Judée) : rencontré sous forme de vernis gras, aussi utilisé pour le noir et les mordants.

- Blanc d'œuf : parfois utilisé comme pré-vernis car s'enlève facilement, le blanc d'œuf est utilisé dans de nombreuses recettes ^{13,21,29,53,56}.
- Cires naturelles : utilisées surtout au XX^{ème} pour rendre certains vernis plus mats et auparavant par plusieurs artistes comme Gauguin.

L'arrivée sur le marché de vernis manufacturés provoque des changements radicaux. D'une part, on observe une diminution de la qualité malgré les innovations technologiques, et d'autre part, les savoir-faire, transmis de maître à élève, sont perdus. Au XIX^{ème}, une prise de conscience s'opère et on observe un retour aux traditions avec l'écriture de livres recensant d'anciennes recettes et techniques. On peut citer en particulier l'ouvrage de M.P. Merrifield qui recense une dizaine de manuscrits ^{19,21,22,29,57}. De nos jours, de nombreux vernis prêts à l'emploi sont commercialisés sur le marché mais beaucoup d'artistes et restaurateurs continuent à fabriquer leur propres vernis ^{30,51,58}.

II Élaboration des différents types de vernis

1 Vernis alcooliques

Fabrication et utilisation

Les vernis alcooliques sont fabriqués à partir de résine totalement ou partiellement dissoute dans de l'éthanol. Autrefois appelé *esprit de vin*, on l'obtenait par distillation de l'eau de vie. Plusieurs techniques permettaient de rectifier l'esprit de vin, en produisant, entre autres, de l'esprit de vin tartarifié ou camphré. L'alcool donne des vernis légers, brillants et transparents, par ailleurs nommés « vernis clairs ». De plus, ces vernis sèchent rapidement contrairement aux vernis gras. Cependant, ils sont très cassants, et ont tendance à se craqueler une fois appliqués sur l'œuvre. Aussi, on leur ajoute généralement des composés permettant de leur conférer plus de souplesse. Les vernis gras et maigres leur sont rapidement préférés même si les vernis alcooliques restent, de nos jours, utilisés en tant que vernis à bois ^{5,8,19}.

La résine utilisée dans la confection du vernis est généralement triée, lavée puis mise en poudre. Dans le « *parfait vernisseur* », il est conseillé d'utiliser de la sandaraque et d'y ajouter de la térébenthine pour le brillant. Elle est ensuite dissoute dans l'alcool dans un bain marie à température constante ⁵. Les proportions résine/alcool dépendent du rendu désiré. Le vernis est filtré à la fin du procédé afin d'éliminer les impuretés provenant de la résine ainsi que les parties polymériques pour le mastic et la dammar.

Quelques recettes

*Recette d'Armenini da Faenza (1587)*⁵⁹:

Quantités : 1oz sandaraque, ¼ de *pece greca*, eau de vie à fort degré.

- Broyer et tamiser la sandaraque et la colophane.
- Faire bouillir à feu doux dans l'eau de vie.
- Le vernis est laissé à refroidir et doit rester couvert.
- Pour l'utiliser, le réchauffer à feu doux.

*Manuscrit de Padoue (17^{ème}?)*¹² :

94. Quantités : 7oz d'esprit de vin très rectifié, 2oz de sandaraque, 2oz d'oglio de abezzo.

- Mettre la sandaraque finement broyée avec l'oglio de abezzo.

- Rajouter l'esprit de vin et faire doucement bouillir (dans un récipient fermé pour ne pas perdre d'esprit de vin).
- Vernis ensuite versé dans une bouteille en verre, laissant les impuretés au fond.

106. Quantités : 1oz de sandaraque, ½ oz oglio di abezzo, ½ oz d'esprit de vin (7 fois rectifié).

- Broyer la sandaraque et la mélanger à l'oglio di abezzo.
- Même technique que 94. Ce vernis se mettra sur bois ou verre avec des plumes.

Recette vernis clair (1772 et 1774 ^{5,60}):

Quantités : 1 livre de sandaraque, 2 pintes d'esprit de vin.

- Trier la résine, laver à l'eau, sécher, laver à l'esprit de vin.
- Faire chauffer la sandaraque dans l'esprit de vin au bain marie, à température constante.
- Si ajout de térébenthine, on la fait chauffer séparément avant de l'incorporer.
- Une fois que le mélange est totalement fluide on peut le sortir du feu.
- Passer à travers un linge et laisser reposer au moins 24 h.

La définition des différents termes est donnée dans le tableau 1.

2 Vernis gras

Fabrication et utilisation

Les vernis à l'huile ont été utilisés de tous temps. Ils sont mentionnés dès le VIII^{ème} siècle dans le manuscrit de Lucques, mais leur existence est très certainement antérieure. Le choix de l'huile utilisée est la préoccupation principale pour la fabrication de ces vernis. L'huile doit être la moins colorée possible, être siccative et ne pas avoir une odeur trop forte. Les vernis obtenus sont plus souples et craquèlent moins que les vernis à l'alcool. Cependant, ils nécessitent un plus long temps de séchage et apportent une coloration plus prononcée que ceux-ci. Cennini conseille de vernir en extérieur par temps sans vent, au soleil. Si il n'y a pas de soleil, l'auteur conseille de faire bouillir le vernis dans un premier temps, ce qui permet un meilleur séchage ^{8,56}.

L'huile est aussi utilisée bien évidemment dans la peinture à l'huile, popularisée au XV^{ème} par le peintre flamand Jean Van Eyck (aussi nommé Jean de Bruges)⁵.

Pour élaborer des vernis gras, une des techniques revient à chauffer sur feu séparément la résine et l'huile. Selon Watin, la résine doit être préalablement concassée et non réduite en poudre ⁵ [1], en contradiction avec d'autres recettes ^{4,61}. Lorsque la résine est presque totalement fondue et fluide, l'huile est incorporée. Une autre méthode consiste à réduire en poudre fine la résine et l'incorporer à l'huile bouillante, et continuer l'ébullition du mélange pendant un moment ^{4,61}. De l'essence de térébenthine, chauffée séparément, est généralement ajoutée après avoir sorti le mélange du feu. Son ajout permet un bon séchage du vernis. Cette technique est celle appliquée au « Vernis Martin » (souvent Copal du Congo) très réputé au 18^{ème} siècle ⁵⁷.

Huiles

Les propriétés siccatives de l'huile de lin et sa couleur claire en font l'huile de préférence pour les vernis gras. L'huile de noix, l'huile d'œillette et plus ponctuellement l'huile d'aspic ont également été utilisées. Cependant, cette dernière huile, provenant de la lavande, était généralement falsifiée avec de l'huile éthérée de térébenthine voire de l'huile de térébenthine. Il était donc difficile de connaître

ses propriétés chimiques avant de l'avoir testée ⁵. Pour ces raisons, elle est déconseillée au même titre que l'huile d'olive et l'huile de navette ^{5,22,30}.

Afin d'améliorer les propriétés siccatives et la limpidité des huiles, celles-ci étaient purifiées, dégraissées ou clarifiées. Le procédé de purification consistait à chauffer ou faire bouillir l'huile pendant quelques heures tout en mélangeant. On y versait ensuite de la litharge, et/ou du plomb, du blanc de céruse, du tartre calciné ou d'autres composés permettant d'assécher ou dégraisser l'huile. Le tout était laissé à bouillir puis à décanter. Certains procédés préconisaient de mélanger de l'eau à l'huile avant le chauffage afin qu'une fraction des graisses parte avec l'eau, prenant ainsi le risque d'avoir une huile avec une petite proportion d'eau. Ces procédés avaient une durée totale d'un à plusieurs jours et les huiles devaient, selon certains, reposer quelques mois en citerne pour être bonnes à l'usage ^{21,22,30,57,58}. Les huiles clarifiées sont aussi appelées « huiles ensoleillées » car l'huile était laissée des jours durant au soleil jusqu'à ce qu'elle soit assez claire.

La chauffe de l'huile pose un problème de sécurité. En effet, celle-ci a tendance à s'enflammer spontanément lorsque la température atteint environ 360°C, le contrôle de la température de chauffe est donc primordiale.

Quelques recettes

Une recette revient très régulièrement dans les manuscrits dès le XII^{ème} siècle : celle du *vernice liquida*. Ce vernis à base d'huile de lin et de sandaraque a longtemps été considéré comme le meilleur vernis. La recette ordinaire du *vernice liquida* comporte 2 ou 3 parts d'huile de lin pour 1 part de sandaraque. Ce vernis a évolué au cours du temps et il en existe de nombreuses recettes (cf annexe 1).

Formule de Theophilus (12^e)¹⁰ – Vernice liquida :

- Mettre huile de lin et sandaraque finement broyée dans un récipient.
- Chauffer sans porter à ébullition jusqu'à ce que un tiers se soit évaporé.

Autre :

Quantités : 2/3 d'huile et 1/3 de résine (en poids)

- Chauffer séparément l'huile et la résine. La résine est mise dans un pot fermé, avec un second pot troué en son fond et scellé sur celui-ci, le tout avec un agitateur.
- Quand la résine est fondue, rajouter l'huile.
- Faire chauffer ensemble, sans bouillir.
- Retirer du feu, couvrir et laisser refroidir.

Ce système de deux pots l'un sur l'autre est repris dans le manuscrit de Jehan le Begue (1431, recette 341) où il applique cette méthode sur de la « glasse aromatique » certainement de la copal ou de l'ambre)⁶².

Manuscrit de Marciana (1520)⁶¹:

S.405. Vernis Commun

- Quantités : 2 oz d'huile de lin, 1 oz de colophane (ou 2 si l'on veut un vernis plus épais).
- Faire bouillir l'huile à feu doux et rajouter petit à petit la colophane finement broyée.
- Ajouter un peu de pierre d'alun auparavant brûlée et broyée.
- Faire bouillir et mélanger suffisamment (rajouter un peu d'huile si nécessaire).

Vernis pour tout :

- Quantités : 1 lb d'huile de lin, 0,5 lb de colophane et 0,5 lb de mastic.

- Faire bouillir l'huile et y rajouter petit à petit la colophane puis le mastic bien broyé.
- Retirer du feu et bien incorporer.
- Remettre dans le feu jusqu'à ce que tout soit dissout et mélangé.
- On peut rajouter de la pierre d'alun concassée (taille d'une noix) et précédemment brûlée.
- Passer à travers un linge.

3 Vernis maigres

Les vernis maigres sont apparus bien après les vernis gras et alcooliques, vers le XVI^{ème} siècle, ce sont aujourd'hui les plus employés en restauration. Ils sont élaborés à partir de résine dissoute dans de l'essence, généralement de térébenthine, ou de pétrole (naphta). Les résines utilisées sont plutôt des résines triterpéniques ou synthétiques. Le vernis est parfois laissé à vieillir quelques mois avant utilisation. Un bon vernis pour les tableaux est obtenu, brillant, dur, transparent et peu cher. Il est tout de même plus fragile que les vernis à l'huile ^{5,8}. Les vernis maigres à la dammar et au mastic sont toujours vendus dans les boutiques spécialisées.

Essence de térébenthine

L'essence de térébenthine est connue depuis l'antiquité pour ses propriétés thérapeutiques, Pline y fait d'ailleurs mention sous le nom de *pissinum* ³⁴. C'est au XV^{ème} que cette essence commence à être utilisée pour les vernis à tableau. Au début du XVI^{ème}, Léonard de Vinci parle de l'utilisation de l'essence de térébenthine dans la peinture ⁶³. Watin donne une recette de vernis blanc à l'essence pour détremper les couleurs élaboré à partir d'essence, résine mastic et térébenthine de Venise ⁵. L'essence de térébenthine est souvent ajoutée dans les vernis gras pour l'affiner. Elle était à l'époque d'assez mauvaise qualité néanmoins, de grands progrès ont été faits au cours du XIX^{ème} siècle dans les systèmes d'extraction des matières résiniques. Le principal producteur d'essence de térébenthine est les États-Unis. Cependant en France au XIX^{ème}, à la suite de la plantation des grandes forêts de pins dans les Landes, le gemmage et la fabrication d'essence de térébenthine se sont développés pendant de nombreuses années ⁸.

Quelques recettes

Vernis Gros, Manuscrit de Bruxelles (1635) ⁶⁴ :

Pour faire un vernis gros, mélanger et faire fondre ensemble de la résine térébenthine, de l'essence de térébenthine et de la poix résine (ou arcanson).

Recette Armenini da Faenza (1587) ⁵⁹:

- Faire fondre la résine de térébenthine à feu doux.
- Ajouter la même quantité de naphta.
- Retirer du feu et répandre à la main, tant que le mélange est tiède, sur un travail exposé au soleil.

Il Riposo de Raffaello Borghini (fin 16^e) ⁶⁵ :

Pour séchage au soleil. Quantités : 1 oz d'olio di abezzo et 1 oz de pétrole.

- Mélanger et faire chauffer.
- Étirer et apposer le vernis alors que celui-ci est encore tiède.

Traité théorique et pratique sur l'art (1845) ²¹: vernis à tableaux du commerce surfin.

Quantités : 7,5 kg de térébenthine de Venise, 20 L d'essence de térébenthine.

- Faire fondre la résine dans l'essence.
- Laisser sur le feu jusqu'à ce que le liquide refroidi y reste limpide.
- Note de l'auteur : le vernis serait meilleur si, une fois la dissolution achevée, le mélange est versé bouillant dans une tourie bien emballée et laissé refroidir sans fermer.

Variantes

1. 3,5kg de térébenthine de Venise, 3,5 kg de térébenthine de Suisse et 20 L d'essence de térébenthine.
2. 7,5 kg de térébenthine de Suisse et 20 L d'essence de térébenthine.

Il existe bien entendu de nombreuses autres recettes contenant diverses résines et/ou différents additifs ^{5,22,60}. L'ajout de matière cireuse est fréquent, en particulier dans la dammar, afin de régler le degré de brillance et obtenir ainsi un aspect satiné. De nos jours, la plupart des peintres et restaurateurs achètent directement leur vernis amenant à une généralisation plus forte de l'utilisation de certains produits. De plus, les vernis synthétiques connaissent un fort succès et les solvants utilisés pour alléger ou enlever les vernis ont changé (ex : xylène + white spirit ou encore solvant Shellsol) ^{25,42}.

Synthèse bibliographique

XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
<ul style="list-style-type: none">Manuscrit Theophilus			<ul style="list-style-type: none">1440 Jacobus de TholetoManuscrit de Bologne	<ul style="list-style-type: none">1520 Manuscrit San-Marco1587 Armenini	<ul style="list-style-type: none">1635 Manuscrit de BruxellesXVII-XVIII^{ème} VolpatoTurquet de Mayerne	<ul style="list-style-type: none">1730 Borghini1747 Cremona1772 & 1774 Watin1780 Buonanni	<ul style="list-style-type: none">1829 Manuscrit Paillot1845 Tripier-Deveaux1886 Holley	<ul style="list-style-type: none">1906 SabinEastlake1998 Mayer
Vernis alcoolique								
Vernis gras <div>Vernice liquida</div>								
				Vernis maigre				
								synthétique
Sandaraque <div>Vernice liquida</div>							Vernis à bois principalement	
« vernix » <div>« Gomme de Juniper » Juniperus communis</div>							Tetraclinis articulata	
Copal								
Résine de conifère								
Mastic								
							Dammar	

Tableau 3. Tableau récapitulatif de la fabrication des vernis du XII^{ème} siècle à nos jours.

Partie III Le vieillissement des vernis : importance des réactions photochimiques

I Impact sur l'aspect visuel

Les vernis ont donc pour rôle de protéger et d'améliorer l'aspect visuel des œuvres sur lesquels ils sont appliqués. Cependant, ils sont sensibles à la lumière et à la chaleur. Leur vieillissement entraîne des dégradations que l'on peut observer visuellement, des colorations ou des fragilisations ⁵¹.

- Jaunissement : tous les vernis subissent un jaunissement plus ou moins intense selon les conditions d'exposition et la nature du vernis. Cela atténue les contrastes de lumière et la couleur d'origine. Au XIX et XX^{ème}, cette coloration uniforme de l'œuvre, alors nommée patine ou encore reflet doré, était appréciée et l'enlèvement de ces vernis par les restaurateurs causa polémique.
- Bleuté : provient probablement de la pollution des villes ou d'une microcondensation à l'intérieur de la couche de vernis due à une évaporation trop rapide, ce film bleu pâle/gris, apparaît lors du séchage. Il est plus ou moins marqué selon le vernis utilisé, l'épaisseur apposée, l'exposition à la lumière...
- Craquelures : provoquées par la perte de souplesse des vernis elles sont de deux sortes : les microfissurations et la peau de crocodile. Les microfissurations sont particulièrement fréquentes sur les tableaux peints sur bois où elles se forment en sillons parallèles. La peau de crocodile est un réseau de crevasses et gerçures. Ce sont des craquelures prématurées causées par un durcissement différentiel en surface et en profondeur.
- Chanci : Lorsque le réseau de craquelure est si intense qu'il en rend le vernis opaque on parle de chanci. Le chanci superficiel n'atteint que la couche de vernis mais le chanci profond touche aussi la couche picturale. Il donne un aspect grisâtre au tableau. Jusqu'au XIX^{ème}, on pensait d'ailleurs que ce phénomène était dû à des moisissures. Pour enlever le chanci, le « procédé de Pettenkofer » a été mis au point, cependant il n'est pas aussi efficace qu'un enlèvement du vernis et peut avoir des répercussions négatives sur la couche picturale. Ce procédé mis en place en 1863 consiste à exposer la peinture à une atmosphère saturée en alcool, ainsi de la cohésion est redonnée au vernis par absorption de l'alcool. Un second procédé impliquant du baume de copahu a été utilisé par la suite mais est sujet à controverse ^{51,66}.
- Encrassement : ne provient pas du vernis lui-même mais des poussières, moisissures et excréments d'insecte pouvant s'y être déposés.

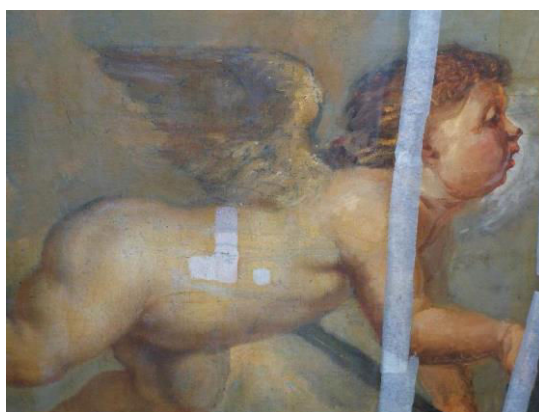


Figure 16. Détail du « Martyre de Saint Paul » de Boeyermans, le vernis a été enlevé dans la zone la plus claire.

II Photochimie et mécanismes réactionnels

On a cru pendant des longtemps que les dégradations observées sur les œuvres étaient dues à des micro-organismes. C'est pour cela que le Dr Pettenkofer avait été consulté en premier lieu et c'est ainsi qu'il a découvert que l'origine des altérations sont d'une autre nature ⁶⁶. Les micro-organismes peuvent potentiellement produire des altérations, cependant, elles n'ont jamais été observées sur les vernis anciens. L'ajout de biocides par contre a tendance à dégrader l'œuvre ⁶⁷.

Beaucoup d'éléments influent sur le vieillissement : nature des vernis et de la peinture, conditions de conservation de l'œuvre, environnement... on observe ainsi des phénomènes de photodégradation (dégradation photochimique) qui sont majoritaires mais aussi parfois des phénomènes de dégradation thermique (dégradation lors d'une chauffe) et dégradation naturelle (dégradation à l'obscurité, à température ambiante).

La plupart des dégradations photochimiques sont causées par (i) l'auto-oxydation radicalaire des terpènes entraînant la rupture des liaisons ou la formation de dérivés notamment déshydrogénés, oxo ou hydroxy, (ii) une réticulation conduisant à la dégradation des squelettes terpéniques par scission des cycles. Ces deux types de réactions entraînent des produits différents, pour certaines des résines, le type (ii) conduit notamment à la formation d'une fraction polymérique, provoquant un changement dans la plasticité du vernis. Le type (i) peut induire des ruptures de liaisons et la formation de molécules de poids moléculaire inférieur à celui initial. La fraction ainsi formée peut ainsi contenir des molécules assez volatiles comme c'est notamment le cas pour la photodégradation des polymères de synthèse ⁶⁸. Les déshydrogénations vont conduire à la formation d'insaturations et la formation de systèmes conjugués. Les hydroxylations et formations des cétones mènent à la formation de composés plus polaires. La formation de ces fonctions polaires, ainsi que celle des chaînes polymériques, vont diminuer la solubilité et favoriser la création de liaisons hydrogène donnant au vernis son caractère cassant ^{44,49,69}.

L'amorçage de l'auto-oxydation radicalaire est dû majoritairement à l'absorption de lumière UV-visible mais aussi au clivage homolytique et à d'autres phénomènes de vieillissement naturel. Ainsi des radicaux sont retrouvés même dans des résines « fraîches » et gardées à l'abri de la lumière ⁷⁰.

De plus, certaines réactions d'oxydation non radicalaires peuvent avoir lieu en parallèle. Il a été montré que jusqu'à 7 oxygènes ou plus pouvaient être incorporés dans une molécule triterpénique cyclique. On obtient donc lors de la photodégradation une large variété de molécules oxydées. Les radicaux formés peuvent réagir avec l'oxygène mais aussi entre eux, formant des liaisons covalentes (cross-linking) et donc des molécules de poids supérieur ^{41,46,49,70-72}.

Le jaunissement s'effectue en deux étapes : (i) La formation de produits d'auto-oxydation, (ii) un processus thermique non-oxydant entre ces produit. Il a été montré que le jaunissement était plus prononcé si la toile était mise à l'abri de la lumière après y avoir été exposée. Ceci serait dû à la décoloration provoquée par la lumière sur le vernis jauni. Il peut cependant y avoir des exceptions du fait que le jaunissement ne dépende pas d'une ou plusieurs molécules particulières mais d'interactions complexes entre les différentes molécules formant les vernis. De même, le temps de vieillissement n'est pas corrélé de façon directe au jaunissement ^{46,49,73}.

Des anti-oxydants et additifs sont souvent utilisés pour empêcher ou ralentir la dégradation. Les anti-oxydants phénoliques sont aujourd'hui remplacés par les photostabilisants HALS (Hindered Amine

Light Stabilizers) qui éliminent les radicaux présents empêchant ainsi toute réaction radicalaire de polymérisation^{6,44,74}.

Ces réactions photochimiques ne concernent cependant pas toujours toute l'épaisseur des vernis apposés. Une étude a montré que, pour des vernis triterpéniques, on n'observait pas de produits d'oxydation UV au-delà de 15µm et qu'aucune détérioration n'était visible au-delà de 25 µm d'épaisseur⁷⁵.

Partie IV Étudier la composition des vernis naturels

De nombreux outils analytiques ont été utilisés afin de déterminer la composition des vernis naturels. Cette étape est essentielle pour choisir au mieux le solvant utilisé pour les retirer lors de la restauration des œuvres. L'utilisation d'un solvant organique non approprié peut conduire au lessivage ou au gonflement de la couche picturale. On compte parmi les différentes techniques d'analyse des vernis : les techniques de chromatographie gazeuse (CPG) ^{2,41,76-78} et liquide (CLHP) ^{45,79,80} parfois couplées à un spectromètre de masse (SM) ^{2,37,77,81,82}, les techniques de spectrométrie infrarouge (IR) ⁸³⁻⁸⁶, Raman ^{72,87,88}, d'absorption UV-visible ou encore de fluorescence UV ²⁵. Il est à noter qu'au cours du vieillissement du tableau, la plupart des biomarqueurs disparaissent et il est impératif de déterminer de nouveaux marqueurs chimiques dits marqueurs de dégradation.

I Spectrométrie infrarouge et Raman

Les techniques infrarouges permettent de déterminer l'apparition et la disparition de certains groupements chimiques et de mieux comprendre les mécanismes d'altération. Ces méthodes sont souvent utilisées pour l'étude des matériaux d'un tableau en conservation car elles sont rapides, non-destructives et peu coûteuses. De plus des appareils portatifs ont été développés et permettent de faire les analyses sur site ⁸⁹.

En général, les résines se distinguent en infrarouge par une large bande vers 2950-2800 cm⁻¹ (vibrations CH) et la bande d'élongation de la liaison carbonyle C=O à 1715-1695 cm⁻¹. La distinction peut ensuite s'effectuer en regardant la zone d'empreinte. Pour l'étude du vieillissement on se focalise en particulier sur le $\nu(\text{C}=\text{C})$ autour de 1600 cm⁻¹ et $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{aromatique}}$ autour de 3000 cm⁻¹ ainsi que les bandes d'oxydation. Plusieurs études ont été faites en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sur des résines fraîches, les bandes caractéristiques décrites sont données en annexe 2 ^{27,27,46,49,72,83,85,87,88,90-92}. La spectroscopie en Far-IR pour l'étude de l'infrarouge lointain et les dispositifs (micro-)ATR (Attenuated Total Reflectance) ont parfois été utilisés pour obtenir de meilleurs résultats ^{83,89,93}. La technique Raman est décrite comme complémentaire de l'infrarouge ^{72,87,88}.

II Spectrométrie de fluorescence

Cette technique a été utilisée pour la première fois sur les vernis en 1978 par René de la Rie. Elle peut être employée sur tout un panel de matériaux du patrimoine (parchemins, tapisseries, tableaux...). Au niveau des vernis, elle a été tout d'abord mise en œuvre afin de repérer le nombre de couches apposées et leur homogénéité. L'avantage majeur de cette technique pour le domaine du patrimoine est qu'elle est non-invasive et permet ainsi le travail *in situ* ^{25,94-99}.

De nombreux matériaux sont fluorescents et possèdent des signaux de fluorescence spécifiques permettant leurs détections. Dans cette optique, on s'intéresse à différents paramètres, leur longueur d'onde maximum d'émission λ_{max} en matrice émission/excitation ¹⁰⁰, la largeur à mi-hauteur ou encore le déplacement de Stokes. L'intensité de la fluorescence varie en fonction de nombreux paramètres : rayonnement incident, épaisseur de la couche de vernis, concentration en fluorophores, régularité de la couche de surface, présence de plusieurs couches, etc. Pour permettre les comparaisons, on normalise généralement les spectres avant toute identification ou test statistique ¹⁰¹.

Lors du vieillissement, les produits dégradés rendent la reconnaissance plus complexe. En effet

certaines signaux de fluorescence caractéristiques peuvent disparaître et des bandes communes apparaître. De plus, lorsque le vernis est apposé sur une surface fluorescente, celle-ci peut masquer, parfois totalement le signal émis par le vernis.

On acquiert généralement des matrices de fluorescence excitation-émission ou de fluorescence synchrone pour obtenir une information la plus complète possible. Cette dernière technique a l'avantage de ne pas nécessiter de corrections liées aux signaux induits par les diffusions de Rayleigh ou de Raman ^{72,99-102}.

III Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Utilisée depuis 1988 pour l'étude des terpènes dans les résines, la CLHP fonctionne généralement en phase inverse avec une phase mobile composée d'un gradient eau-méthanol ou eau-acétonitrile. Elle peut être couplée à un détecteur UV-visible ou fluorimétrique. Ce dernier est généralement 1000 fois plus sensible que l'UV. Elle peut être également couplée à un spectromètre de masse, afin d'identifier les composés après leur ionisation généralement par (i) Électrospray (EI) pour une bonne compréhension des mécanismes de fragmentation, (ii) ionisation chimique à pression atmosphérique (ACPI) pour avoir des informations à la fois sur la masse moléculaire des composés et la présence de certains groupes fonctionnels ^{38,44,45,79}.

IV Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM)

Cette technique est couramment employée car elle permet une bonne séparation et détermination des composés organiques dans les mélanges complexes que sont les vernis. La fragmentation des terpènes était déjà étudiée en 1963 par Budzikiewick. et al ¹⁰³ et par les chercheurs en biologie végétale⁷⁶. L'étude des vernis naturels par spectrométrie de masse s'est développée plus fortement à la fin du XX^{ème} siècle en particulier avec le projet européen MOLART (Molecular Aspects of Ageing of Painted Art). Cette technique permet particulièrement de détecter des marqueurs (biomarqueurs ou marqueurs de dégradation) permettant l'identification des résines ^{28,41,41,104,105}.

Elle demande cependant une préparation spéciale des échantillons. Le traitement consiste généralement à préparer les produits dérivés de l'échantillon par méthylation ou triméthylsilylation afin que les molécules soient détectées. Au préalable, on fractionne parfois l'échantillon en fonction de la polarité des différentes molécules. De plus, une étape de pyrolyse est parfois ajoutée (Py-CPG-SM) afin de pouvoir étudier la fraction à haut poids moléculaire en particulier les fractions polymériques se formant dans la plupart de nos résines ^{27,27,81,90,106}. De même, une hydrolyse thermiquement assistée peut être effectuée (THM-GC/MS) afin d'observer aussi bien les composés de faible que de fort poids moléculaire. Cette technique donne de meilleurs résultats sur résines diterpéniques que triterpéniques ^{27,33,105}. Plusieurs fragments peuvent correspondre aux m/z retrouvés, il est donc nécessaire d'analyser les mécanismes de fragmentation pour chaque terpène afin de bien identifier les composés en présence.

V Autres techniques en spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse à résolution thermique directe (DTMS) ^{42,75} est souvent utilisée pour distinguer les différents vernis. Cette technique est plus sensible, ne nécessite pas de traitement chimique préalable et son temps d'analyse est court, mais c'est une technique destructive et qui n'opère pas de séparation du mélange au niveau moléculaire.

Les méthodes d'ionisation GALDI et MALDI-TOF/MS (Graphene / Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation - Time-Of-Flight / Mass Spectrometry) ont aussi été appliquées. Ces techniques d'ionisation douce permettent d'étudier les molécules de taille importante qui sinon ont tendance à se fragmenter lors de l'ionisation. Elles aident donc à la détection des molécules ayant subi une forte oxydation et d'étudier les processus de dégradation en regardant l'évolution de la distribution de masse. Certaines molécules ayant un ajout de plus de 7 atomes d'oxygène, elles deviennent de trop grande taille pour être bien analysées par CPG-SM. Les méthodes GALDI et MALDI sont alors complémentaires de la CPG-SM et permettent une meilleure vision du phénomène global de vieillissement. GALDI offre en plus une assez bonne reproductibilité ainsi qu'un meilleur ratio signal/bruit de fond ^{27,70,71,82}.

VI Expérience en chambre de vieillissement et dispositif d'irradiation

La photodégradation des vernis peut être étudiée grâce au vieillissement artificiel des terpènes. Cependant, une attention toute particulière doit être portée aux conditions d'irradiation (longueurs d'onde, intensité) afin qu'elles soient le plus représentatives des conditions naturelles ou des conditions d'un musée. Certaines expériences de vieillissements artificiels induisent ainsi des composés qui n'ont jamais été observés en conditions naturelles ⁴⁶. Ces réactions semblent être induites par les longueurs d'onde UV contenues par une lampe au Xénon. Il est donc conseillé d'utiliser des filtres UV adaptés pour se rapprocher des processus observés lors du vieillissement photochimique en conditions naturelles. Dans sa thèse, van der Doelen présente de nombreuses expérimentations de vieillissement artificiel ⁴⁴. Le « fluorescent tube light aged » de Biltz donne des résultats convaincants (2300 lux, 15 μ W/l, 2,5 ans d'irradiation) mais cela reste un montage expérimental et non commercialisé. Une autre technique consiste à effectuer une photodégradation indirecte et met en jeu des photosensibilisateurs (Merocyanine 540 et FotoFenton 2 – tubes fluorescents TLd, 36 W, 13-13,5 klux), les phénomènes observés sont proches de ceux s'opérant naturellement au sein des vernis ^{44,45}.

Plusieurs études ont été effectuées avec des Suntest CPS permettant d'imiter une irradiation « en extérieur » grâce à l'utilisation d'une lampe xénon et d'un filtre UV absorbant les longueurs d'ondes inférieures à 295 nm, ainsi qu'une irradiation « en intérieur » grâce à l'utilisation de tubes fluorescents et d'un filtre ultraviolet coupant les radiations sous 400 nm ^{27,33}.

VII Impact des dégradations photochimiques sur l'Identification des matériaux

Lors du vieillissement des œuvres, la dégradation photochimique des résines composant les vernis implique la disparition de la majeure partie des biomarqueurs et la formation de nouveaux marqueurs de dégradations. Les principales molécules rencontrées avant et après photodégradation sont données dans le tableau 4. De nombreux travaux ont été effectués sur le sujet. Cependant, il est à noter qu'aucun ne prend en compte l'impact de la formulation réelle du vernis (alcoolique, maigre, gras).

1 Résines diterpéniques

Parmi les diterpènes, les labdanes ont une chaîne secondaire insaturée en C₆ qui est très réactive. De plus, les pimaranes et abiétanes possèdent des doubles liaisons et vont facilement s'oxyder. Ceci engendre une forte dégradation des résines diterpéniques ³³.

La **sandaraque et le copal de Manille** n'étant plus utilisées de nos jours sur les tableaux, très peu d'études ont été effectuées sur leur dégradation. Lors de l'exposition prolongée au rayonnement lumineux, les molécules vont subir de nombreuses réticulations et scissions conduisant à un changement et une baisse de la masse de la fraction extractible de ces résines. Dans le cas de la sandaraque provenant du *Tetraclinis articulata*, un fort pourcentage d'acide polycommuniqué se forme intégrant parfois du communol ²⁷. Les trois composés principaux de la sandaraque ont été déterminés par CLHP ¹⁰⁷ mais c'est grâce à des études en CPG/SM que la composition de la sandaraque et du copal de Manille fraîches et/ou âgées ont été déterminées. Les composés principaux de ces résines fraîches (acide sandaracopimarique, acide agathique ...) se dégradent en de nombreux nouveaux composés non identifiés à ce jour, ainsi qu'en certains dérivés oxydés de l'acide agathique ^{25,27,28,33,81,104}. Le vieillissement naturel de la sandaraque a aussi été suivi par fluorimétrie. La sandaraque donne un maximum en EE (Excitation-Emission) pour le couple (320, 415) nm et lors du vieillissement naturel, la fluorescence devient plus intense ^{25,99,100}.

La **colophane et les résines de térébenthine** sont composées en majorité de diterpènes avec des squelettes abiétane et pimarane. L'identification a été faite par CLHP ⁸⁰ mais ces composés sont généralement identifiés plus facilement par spectrométrie de masse couplée à différentes techniques ^{28,37,42}. Certaines études ont même permis d'avancer des hypothèses quant à l'oxydation des abiétanes ^{2,81,108}. Lors du vieillissement, l'oxydation s'effectue au niveau des doubles liaisons conjuguées des diterpènes de type abiétane formant ainsi l'acide déhydroabiétique (DHA). Ce composé peut alors s'oxyder à son tour et former les acides hydroxy-DHA, 7-oxo-DHA et par la suite di-hydroxy-DHA ou encore 7-oxo-15-hydroxy-DHA.

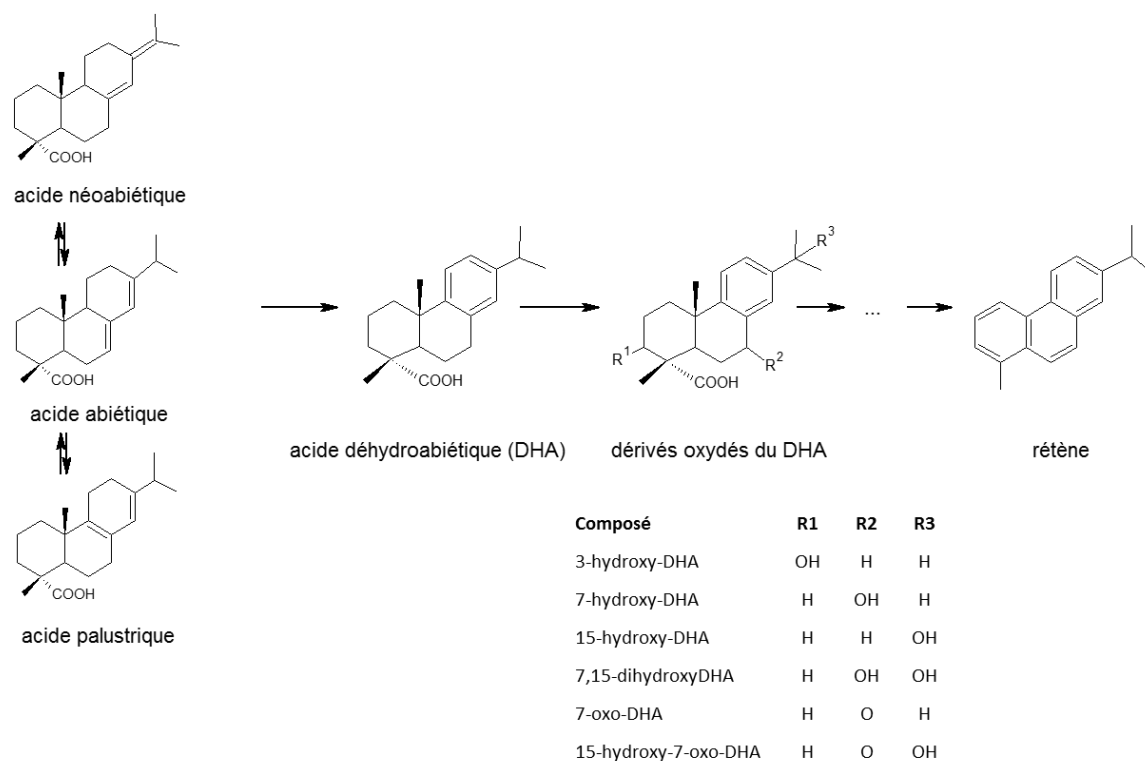


Figure 17. Transformations observées lors de la dégradation naturelle des abiétanes présents dans les résines de conifères.

Différencier les différentes térébenthines et la colophane entre elles peut s'avérer complexe. En infrarouge, il est possible de différencier de la colophane et de la térébenthine de Venise non dégradées car cette térébenthine comporte de nombreux composés hydroxyles, la bande correspondante est donc plus intense. Cependant, après quelques heures de photodégradation plus aucune différence n'apparaît ³³. En fluorimétrie, la térébenthine de Venise présente un spectre particulier pour $\lambda_{exc}=271$ nm alors que la colophane a un maximum pour [310, 505] nm ainsi qu'une autre bande à (370,480) nm ^{38,100} mais les autres térébenthines n'ont pour l'instant pas été étudiées. En THM-CPG/SM des composés de type larixol, épimanol et larixyl acétate et dérivés ont été identifiés pour la térébenthine de Venise ^{33,81}.

2 Résines triterpéniques

La dammar et le mastic sont tous deux composés de triterpènes des mêmes familles chimiques, il est donc difficile de distinguer ces deux résines une fois vieilles. Elles jaunissent moins que les résines diterpéniques et gardent une bonne solubilité dans les solvants utilisés en restauration, c'est pourquoi elles restent couramment utilisées par les artistes et restaurateurs. Pour que le vernis apposé soit tout de même de bonne qualité, il est préférable que certaines oxydations aient déjà eu lieu ⁷⁰. À l'aide d'un spectromètre IR équipé d'une sonde ATR, les triterpènes présentent généralement une bande à environ 580 cm^{-1} qui les distingue des diterpènes ⁸³.

Le mastic et la dammar possèdent des molécules de type dammarane. Ces composés peuvent se dégrader en perdant une partie de leur chaîne, en formant une lactone ou bien en s'oxydant en molécule de type ocotillone (figure 18) ce qui provoque un pic intense à m/z 143 en spectrométrie de masse dû à la chaîne secondaire. Les molécules de type oléanane ou ursane vont elles s'oxyder en C_{11} , C_{17} et C_{28} majoritairement ^{45,109}.

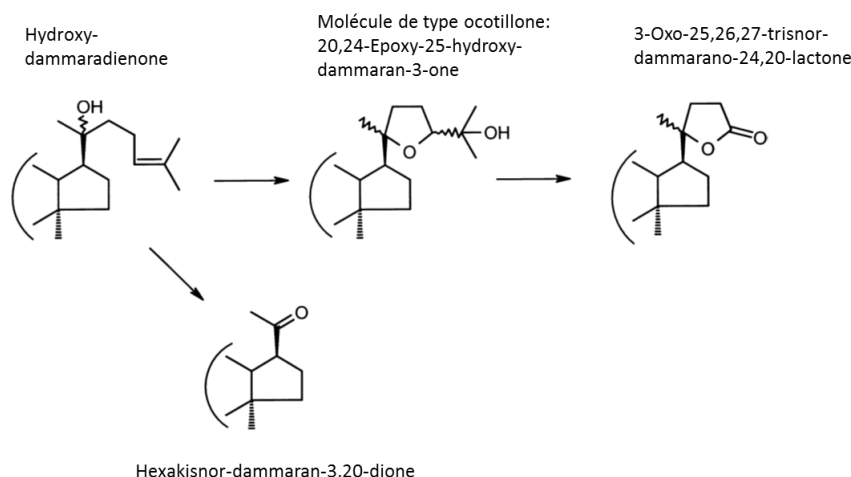


Figure 18. Proposition de mécanisme d'oxydation de l'hydroxydammaradienone ¹¹⁰.

La composition de la **résine mastic** fraîche et vieillie a été déterminée par chromatographie liquide ⁴⁵ et surtout spectrométrie de masse couplée à diverses techniques ^{37,41,42,44,67,71,109,111,112}. Le mastic présente 3 biomarqueurs : l'acide moronique et les acides (iso)masticadiénoïque, cependant ils sont dégradés au cours du temps. Les acides moroniques et oléanoniques peuvent subir des réactions d'oxydation variées. Plusieurs attaques radicalaires étant possibles sur chaque molécule composant le mastic, une grande variété de produits d'oxydation est rencontrée. L'étude du vieillissement a montré que l'oxydation est plus rapide lorsque l'on enlève la fraction polymérique mais que le jaunissement engendré est moindre ^{45,46,70,71,105}.

Le mastic frais et vieilli a également été étudié par fluorimétrie, spectroscopie infrarouge et raman. Cette technique montre deux bandes de forte émission [330,456] et [366,442] nm, au cours du premier mois de vieillissement il y a un inversement de l'intensité relative de ces bandes et au bout d'un an plus qu'une seule apparaît à [312,368] nm⁷². Pour une même longueur d'onde d'excitation, l'intensité de fluorescence des triterpènes est plus faible que celle des diterpènes. Plusieurs analyses de mastic ont été effectuées via cette méthode ^{38,72,94,95,100}. En infrarouge, les cycles provoquent de fortes vibrations d'élongation C-H vers 2958-2930 cm⁻¹ et 2875-2825 cm⁻¹. Deux bandes spécifiques au mastic se retrouvent à 646 et 338 cm⁻¹ (annexe 2). La spectroscopie Raman permettrait la distinction entre dammar âgée et mastic âgé ce qui n'est pas le cas de l'IRTF ^{72,83,84}.

La **résine dammar** a été étudiée, en particulier, par René de la Rie par fluorescence, UV-Vis, IR et chromatographie par perméation de gel ^{74,94-96}. Celui-ci a montré que la photodégradation se déroulait en deux étapes. La première consiste en une auto-oxydation photochimique qui provoque l'augmentation des groupements polaires et des doubles liaisons conjuguées. Ce sont ces liaisons qui vont permettre au vernis d'absorber dans l'UV. S'en suit un procédé thermique non-oxydant formant encore plus de produits absorbant dans l'UV et le bleu, et fluorescents, par condensation et éventuellement déshydratation ⁴⁹. L'identification de ces composés s'est effectuée par CLHP ^{45,79} mais aussi majoritairement par différentes techniques couplées à la spectrométrie de masse ^{37,71,109}. La majorité des molécules composant la dammar sont oxydées lors de la photodégradation de la même façon que pour le mastic. Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie Raman confirme l'apparition de nombreux dérivés oxydés et la scission des cycles terpéniques car les bandes $\nu(\text{C-C})$ perdent en intensité ⁷².

La dammar a aussi été étudiée par fluorimétrie et infrarouge. Comme pour le mastic son spectre Excitation-Emission change fortement lors de la photodégradation. En infrarouge, la structure des cycles implique de fortes vibrations d'élongation C-H vers 2950 cm^{-1} , la zone d'empreinte permet de distinguer la résine fraîche dammar de le mastic⁹² (annexe 2). En ATR-far-IR, la dammar présente deux bandes caractéristiques à 601 et 243 cm^{-1} ⁸³.

Résine	Biomarqueurs -composés principaux	Composés principaux après dégradation
Sandaraque	acide sandaracopimarique acide sandaracinique / acide callistrique acide agathique / acide communique acide (iso)pimarique / torarolon acide tursolique / sandaracopimarinol / sugiol ferruginol / totarol / manool	Méthylacétoxy agatholate / méthyl agatolate méthyl isopimarate / labdane inconnu acide transcommuniqué
Colophane	acide abiétique / acide palustrique acide (iso)pimarique /acide sandaracopimarique acide néo-abiétique acide déhydroabiétique (DHA - faible quantité)	DHA / acide 7-oxo-DHA 7-hydroxy-DHA / 15 hydroxy-DHA 7-oxo-15-hydroxy-DHA rétène
Térébenthine de Venise	larixyl acétate / larixol acide pimarique / acide isopimarique acide palustrique / acide abiétique épimanool /acide néo-abiétique α et β -pinène / élémol Δ^3 -carène / Limonène acide déhydroabiétique (DHA - faible quantité)	DHA / acide 7-oxo-DHA 7-hydroxy-DHA / 15 hydroxy-DHA 7-oxo-15-hydroxy-DHA rétène
Térébenthine de Strasbourg	acide abiétique / acide néo-abiétique acide isopimarique /acide palustrique abiéol / élémol α -pinène / DHA (faible quantité)	DHA / acide 7-oxo-DHA 7-hydroxy-DHA / 15 hydroxy-DHA 7-oxo-15-hydroxy-DHA rétène
Copal de Manille	acide sandaracopimarique acide communiqué acide agathique	=> acide polycommuniqué
Mastic	acide oléanonique / acide masticadiénoïque acide moronique / acide isomasticadiénoïque acide 3-O-acétyl-3-épi(iso)masticadiénoïque euphane / hydroxydammarénone / tirucalol nor- β -amyrone / oléanonique aldéhyde Acide 11-hydroxy-oléanonique/ 28-nor-oléan-18-en-3-one	produits d'oxydation divers dont: 20,24-époxy-25-hydroxydammarén-3-one acide 3,4-seco-28-nor-oléan-12-en-3,28-dioïque acide 3,4-seco-28-nor-oléan-18-en-3,28-dioïque acides 3,4-seco-28-nor-oléan-12-en-3-oïque 3,4-seco-28-nor-oléan-18-en-3-oïque
dammar	nor- α -amyrone/nor- β -amyrone dammaradiénone dammaradiénol hydroxydammarénone acide dammarénolique acides oléanonique/ursonique aldéhydes oléanonique/ursonique α -amyrine hydroxyhopanone diptérocarpol hydroxyhopanone/3-acétoxy-22-hydroxyhopanone	produits d'oxydation divers dont: acide 20,24-époxy-25-hydroxy-3,4-seco-4(28)-dammarén-3-oïque 20,24-époxy-25-hydroxy-dammarén-3-one acide 3,4-seco-28-nor-oléan-12-en-3,28-dioïque acide 3,4-seco-28-nor-oléan-18-en-3,28-dioïque acide 3,4-seco-28-nor-oléan-12-en-3-oïque acide 3,4-seco-28-nor-oléan-18-en-3-oïque Hexakisnor-dammaran-3,20-dione acides 11-Oxo-oléanonique/ursonique produits d'oxydation du type ocotillone

Tableau 4. Composés principaux retrouvés dans les résines « fraîches » et vieilles d'après la littérature.

B Matériel et méthodes

Partie I Fabrication des échantillons

I Vernis élaborés en laboratoire

Afin d'étudier la photo-dégradation des vernis naturels, il a fallu élaborer des vernis modèles à partir de recettes retrouvées dans les livres et manuscrits spécialisés. Comme dit précédemment, il existe de nombreuses recettes et celles-ci comportent souvent des mélanges de plusieurs résines et média. Nous avons donc fait le choix d'élaborer des vernis ne comportant qu'une seule résine à la fois et un seul médium. Les résines utilisées sont celles apparaissant le plus souvent dans les recettes. Nous avons apporté une attention toute particulière au respect de l'origine botanique en nous fournissant chez des spécialistes.

- Résines diterpéniques : sandaraque (EMIGA, S.A.), copal de Manille (EMIGA, S.A.) et colophane (Kremer Pigmente GmbH & Co KG).
- Résines triterpéniques : mastic (The Chios gum mastic growers association) et dammar (EMIGA, S.A.)

De plus les huiles de lin, de noix et d'œillette proviennent de Lefranc & Bourgeois et la térébenthine de Venise du fournisseur spécialisé ARTECH. L'alcool utilisé est de l'éthanol absolu.

Les trois types de vernis (alcoolique, gras et maigre) ont été élaborés, lorsque cela était possible, selon les recettes suivantes. Celles-ci sont inspirées de celles retrouvées dans les manuscrits et de celles données par les restaurateurs. Les restaurateurs pour faire certains de leurs vernis naturels mettent la résine dans un bas et la laissent dans le solvant jusqu'à dissolution complète. Nous avons donc adapté les techniques à celle d'un laboratoire: plaque chauffante, verrerie adéquate, mesures précises. La chauffe a été effectuée à une température juste en dessous de la température d'ébullition afin de permettre une dissolution maximale tout en évitant toute perte de solvant ($T_{éb}$ (éthanol) = 79 °C ; $T_{éb}$ (essence de térébenthine) \geq 150 °C ; $T_{éb}$ (huile de lin) = 316 °C)

Vernis alcoolique

- Prendre 1,5g de résine pour 10 mL d'alcool.
- Bien broyer la résine et l'ajouter à l'éthanol dans un erlenmeyer.
- Chauffer en mélangeant bien avec une baguette de verre dans un premier temps puis agitateur magnétique.
- Lorsque toute la résine s'est dissoute (après 5 minutes environ), laisser chauffer une dizaine de minutes (erlenmeyer fermé, sans bouillir).
- Filtrer sur papier (filtre à café) afin d'enlever les impuretés présentes et les fractions polymériques non solubles dans les cas du mastic et de la dammar.

Soit une solution avec concentration finale de 150 g/L.

Vernis gras :

- Prendre 2 g de résine pour 4 g d'huile de lin.
- Faire chauffer l'huile puis ajouter petit à petit la résine bien broyée.
- Bien mélanger pour incorporer.
- Laisser chauffer ensemble une dizaine de minutes.
- Filtrer sur papier (filtre à café) afin d'enlever les impuretés présentes.

Vernis maigre :

- Prendre 3,75 g de résine pour 10 mL d'essence de térébenthine.
- Broyer la résine et y ajouter l'essence
- Chauffer en mélangeant bien pendant 10 à 20 minutes (selon la résine).
- Filtrer sur papier (filtre à café) afin d'enlever les impuretés présentes.

Soit une solution avec concentration finale de 375 g/L.

Du fait de la dureté de certaines résines, tous les vernis n'ont pas pu être élaborés. En effet les résines sandaraque et copal sont difficilement miscibles dans certains solvant dans nos conditions. Notons en particulier que la sandaraque ne semble pas se dissoudre dans l'huile de lin alors que cette recette (*vernice liquida*) est retrouvée dans de nombreux textes (A. Partie II. II. 2.).

	Vernis alcoolique	Vernis maigre	Vernis gras
Résine	Éthanol	Essence de térébenthine	Huile de lin
Sandaraque	X	-	-
Copal de Manille	X	x	-
Colophane	X	X	X
Mastic	X	X	X
Dammar	X	X	X

Tableau 5. Miscibilité des résines broyées dans l'éthanol, l'essence de térébenthine et l'huile de lin avec chauffe et agitation. « X » = miscibilité totale (sauf fraction polymérique), « x » = miscibilité partielle, « - » = non miscible.

II Vieillissement artificiel

Afin de pouvoir observer les effets de la photodégradation, nos vernis ont dû subir un vieillissement accéléré en enceinte d'irradiation. Les échantillons ont été irradiés dans un appareil Suntest CPS+ photoréacteur (Atlas) équipé d'une lampe xénon et deux filtres. La lampe xénon émet un rayonnement dans l'IR, l'UV et le visible. Un miroir permet d'orienter les rayons afin que le flux lumineux arrive de façon perpendiculaire à la surface d'incidence (Figure 19). Le premier, filtre UV, nous a permis de faire les études qui seront nommées « en extérieur » dans ce manuscrit, il laisse passer les rayonnements entre 290 et 800 nm et simule ainsi le rayonnement solaire sur l'œuvre. Le second filtre nous a permis de faire les études qui seront nommées « en intérieur » dans ce manuscrit et simule la lumière au travers d'une vitre en verre en ne laissant passer que les longueurs d'ondes situées entre 315 et 800 nm (figure 20a). La température à l'intérieur de l'enceinte était maintenue à 35°C et l'intensité à 765 W/m².

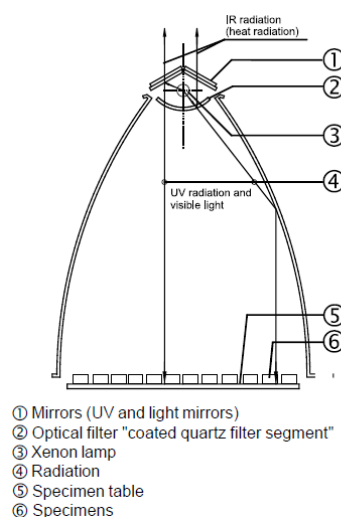


Figure 19. Schéma de fonctionnement d'une enceinte d'irradiation SUNTEST

Les durées d'exposition sont différentes selon nos expériences allant de 300 h à 800 h. Il est intéressant de les convertir en temps musée. L'éclairement lumineux en musée est donné en lux qui est l'unité photométrique de l'éclairement lumineux. Le Watt/m² est une unité radiométrique et correspond à l'éclairement énergétique reçu par l'échantillon. Il faut donc utiliser des abaques afin de connaître la correspondance entre ces deux unités (figure 20b).

Notre appareil émet de 300 à 800 nm à 765 W/m^2 , ce qui correspond à une illuminance de 170 Klux. Si les produits sont exposés 300h cela correspond à $5.1 \cdot 10^4$ Klux. Pour la National Gallery de Londres, l'illuminance est de $150 \pm 50 \text{ lux}$ ^{113,114}. Pour une illuminance de 150 lux, 300 h en suntest correspondent donc à environ 14166 jours, soit environ 38 ans.

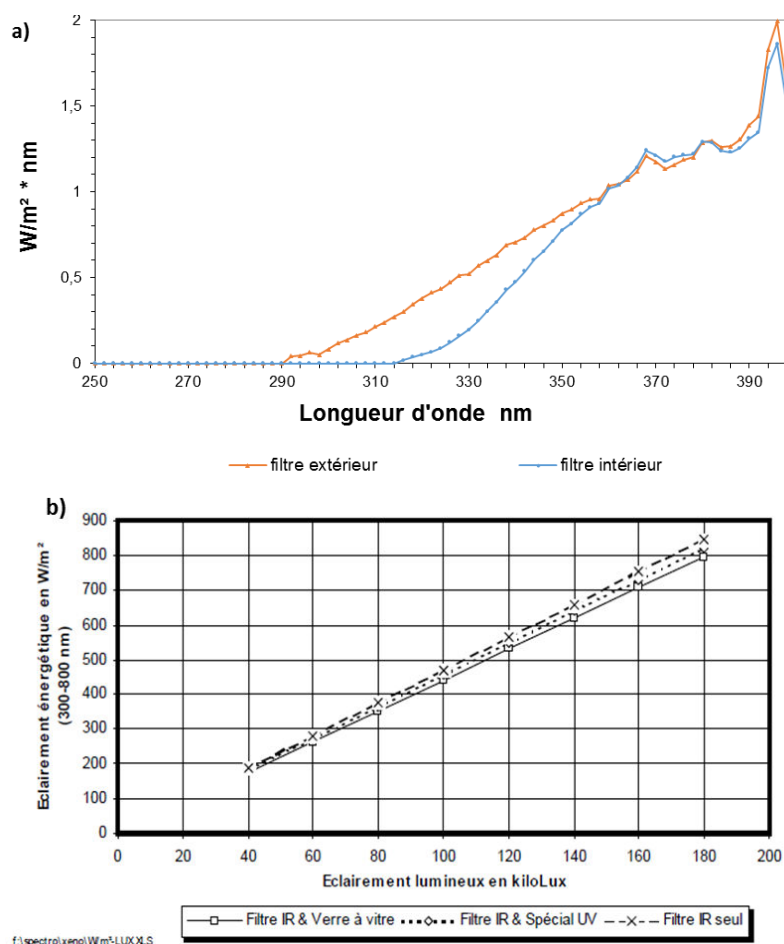


Figure 20. Données de l'appareil Suntest : a) comparaison entre les différentes distributions spectrales à 765 W/m^2 , b) correspondance entre l'éclairement énergétique et l'éclairement lumineux.

III Vernis anciens

Les vernis anciens ont tous été récupérés sur coton par les restaurateurs en charge de l'œuvre. Les solvants utilisés, l'historique des œuvres et les contraintes étant variés nous avons mis en place une fiche de prélèvement, présentée en annexe 3, comportant les éléments suivants : description de l'œuvre, état de conservation, conditions de conservation, histoire de l'œuvre, protocole utilisé pour l'enlèvement du vernis, remarques éventuelles sur l'aspect visuel du vernis, photographie.

Les vernis sont récupérés par extraction au dichlorométhane (DCM) et parfois méthanol. Pour cela les cotons sont introduits dans un tube à hémolyse, deux cotons suffisent généralement à obtenir assez de matière pour les analyses par infrarouge et par CPG-SM. Le solvant est ensuite rajouté et le tout mis dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Le solvant avec le vernis extrait est ensuite récupéré et évaporé sous flux. Cette opération est effectuée trois fois afin d'extraire le maximum de matière. La masse récupérée est finalement pesée ce qui permettra de connaître la dilution optimale à appliquer pour obtenir des échantillons à la bonne concentration pour nos analyses.

Partie II Techniques analytiques

Comme indiqué précédemment, de nombreuses techniques sont exploitées pour étudier les résines et les vernis (dégradés ou non). Nous avons tout d'abord utilisé deux méthodes spectroscopiques : la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Nous nous sommes également servis de deux techniques chromatographiques : la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM). Afin de mieux visualiser les tendances générales de nos courbes cinétiques nous les avons tracés tout au long de cette thèse à la main.

De plus nous avons fabriqué des polymères à empreinte moléculaire afin d'essayer de séparer certains terpènes dans des mélanges complexes.

I Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

1 Principe

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des renseignements sur les liaisons atomiques présentes dans les différentes molécules de l'échantillon. Pour cela, un faisceau lumineux est envoyé sur l'échantillon et la lumière transmise est analysée afin d'effectuer un spectre d'absorbance. Les bandes d'absorption sont caractéristiques d'une liaison donnée et leurs positions dépendent de la force de la liaison, de la masse des atomes pris en compte et des groupements voisins.

Le domaine infrarouge utilisé est le même que le domaine d'énergie de vibration des molécules : 4000 à 400 cm^{-1} . Les molécules présentent plusieurs types de vibrations, les deux types importants en infrarouge sont l'élongation (stretching) et la déformation (bending). Les modes de vibration actifs en IR sont prédits par la théorie des groupes et dépendent de la symétrie de la molécule. Pour qu'une vibration soit active en IR il faut qu'il y ait une variation du moment dipolaire lors de la vibration. On fait varier la longueur d'onde du faisceau lumineux et, lorsque celle-ci est voisine des fréquences de vibration correspondant aux groupements chimiques de la molécule, il y a absorbance et donc diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le faisceau infrarouge est modulé par un interféromètre de Michelson grâce à un système constitué de deux miroirs et d'un séparatrice. Cela permet d'obtenir un résultat sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est converti en spectre par un traitement informatique mettant en jeu un algorithme de type transformation de Fourier.

Le spectre infrarouge est interprété grâce à des tables ou à l'aide de bases de données présentes dans le logiciel. Les tables de données indiquent les bandes caractéristiques des principaux groupements chimiques rencontrés. Généralement, il y a plusieurs bandes pour chaque groupe car plusieurs vibrations sont possibles^{85,115,116}.

2 Expérimentation

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil Thermo-Nicolet AVATAR 360 IRTF en mode absorbance et équipé du logiciel OMNIC 32. Tous les spectres IR ont été collectés dans le moyen infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} avec prise de 64 scans par spectre avec une résolution de 1,929

cm⁻¹. Tous les spectres présentés ont eu leur ligne de base corrigée manuellement et ont été lissés. De plus, la bande représentative du CO₂ atmosphérique a été soustraite.

Les échantillons ont été préparés selon les deux méthodes différentes:

- Les échantillons positionnés dans la sunstest pour étude de la photodégradation sont des pastilles de KBr recouvertes de deux gouttes de vernis.
- Les vernis anciens sont extraits dans du DCM, une partie est versée dans un tube à hémolyse contenant 200 mg de KBr ; le tout est mis à sécher, broyé et pastillé.

L'interprétation des résultats a été effectuée avec l'aide des bases de données sur les résines, vernis et liants appartenant au laboratoire et à la littérature. Les décompositions ont été réalisées à l'aide du logiciel OMNIC 8.1 avec un pointé gaussien donnant le profil des bandes et une sensibilité moyenne pour obtenir un nombre de bandes non exhaustif mais au plus proche des observations.

L'étude statistique a été réalisée à l'aide du logiciel TQ analysis sur les spectres entiers en utilisant les données moyennes centrées de chaque point nos spectres et un algorithme de covariance.

II Spectroscopie UV-visible

1 Principe

La spectroscopie UV-Visible consiste à envoyer un faisceau lumineux avec une longueur d'onde comprise entre 185 et 900 nm à travers un échantillon, le faisceau transmis arrive ensuite sur une cellule photoélectrique qui transforme l'intensité lumineuse en courant électrique. Les échantillons sont généralement en solution dans un solvant optiquement pur et mis dans une cuve de quartz. Le verre est à proscrire dans le cadre de l'UV-Visible car il absorbe certaines de ces longueurs d'ondes. Le choix de la longueur d'onde se fait à l'aide d'un monochromateur placé en amont de l'échantillon. Lorsque le faisceau passe au travers de l'échantillon il y a absorption lumineuse. Celle-ci provient de l'interaction entre les molécules constituant l'échantillon et les photons de la source et provoque une atténuation du faisceau transmis. Le spectrophotomètre compare l'intensité lumineuse reçue par le détecteur à travers la référence (I_0) et l'échantillon (I). Le rapport de ces deux intensités donne la transmittance T , exprimée en %, son logarithme permet de connaître l'absorbance A de l'échantillon. L'absorbance repose sur la loi de Beer Lambert qui relie cette absorbance à la concentration C de l'échantillon, à son épaisseur l et au coefficient d'extinction molaire ε ^{116,117}.

$$T = I/I_0 \text{ et } A = -\text{Log } T$$
$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

2 Expérimentation

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil Cary 100, possédant une gamme de 200 à 800 nm. Connaître l'absorbance permet entre autre de déterminer la présence de chromophores, groupements insaturés absorbant dans l'UV et le visible. Il s'agit donc d'une technique particulièrement intéressante pour l'étude du jaunissement des vernis.

L'analyse des vernis a été faite en phase solide sur plaque de quartz pour pouvoir suivre l'évolution de l'absorbance lors du vieillissement artificiel. Pour cela, les vernis ont été déposés dans un moule en téflon fixé sur la lame de quartz, en déposant le vernis et apposant 300 µL à chaque fois. Le vernis a ensuite été mis à sécher en étuve à 70°C pour éviter un blanchissement susceptible de se produire à basse température. Chaque lame de vernis a été vieillie en Suntest et des mesures effectuées après 1 h, 5 h, 10 h, 24 h, 50 h, 100 h, 200 h et 300 h d'exposition.

III Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

1 Principe

La CLHP est une méthode de séparation des molécules constitutives d'un mélange complexe en phase homogène. Ce mélange est injecté en phase liquide dans une colonne comportant une phase stationnaire. Une phase mobile sous pression permet d'éluer les molécules plus ou moins rapidement selon leur affinité avec les différentes phases. On obtient un chromatogramme avec plusieurs pics repérés généralement selon leur temps d'élution.

La distribution peut être due à divers types d'interactions, il y a donc plusieurs types de chromatographies : d'adsorption, de partage, par échange d'ions, chirale ou encore d'exclusion stérique. En effet, la phase stationnaire peut être de plusieurs natures ce qui lui confère des propriétés variées. Cette phase est située à l'intérieur de la colonne dont la longueur et le diamètre peuvent varier selon le modèle. Les phases stationnaires les plus courantes sont celles à base de :

- Gel de silice : présent sous forme de microsphères de diamètre constant ou sous forme monolithique, cette phase est fortement polaire.
- Silice greffée : en greffant le gel de silice, on obtient une phase avec une polarité abaissée. Il existe des phases monométriques de 10 à 15 µm dont les colonnes type RP-8 et RP-18 aujourd'hui très utilisées. Une couche réticulée peut aussi être formée, on parle alors de phase polymétrique.
- Échangeurs d'ions : généralement composés d'une partie matrice sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels ionisés. Pour les échangeurs de cations, les groupements généralement utilisés sont du type $-\text{SO}_3^-$, et de type $-\text{NR}_3^+$ pour les échangeurs d'anions.

Les colonnes sont couramment précédées d'une pré-colonne qui permet de retenir les impuretés. Le passage du soluté dans la colonne provoque une montée en pression assez conséquente.

Le soluté injecté est soumis à des effets contraires : l'entraînement du à la phase mobile et la rétention due à la phase stationnaire. Ceci engendre des vitesses différentes des molécules présentes. Pour la chromatographie d'adsorption les deux phases sont non miscibles et présentent des polarités inversées. On dit que l'on travaille en phase normale lorsque la phase stationnaire est polaire et le solvant apolaire. Dans le cas contraire, on parle de phase inversée. Pour la chromatographie ionique, les ions présents dans la phase mobile interagissent par effets électrostatiques avec ceux de la phase stationnaire et sont interchangeable avec ceux-ci. La distribution des espèces entre la phase mobile et la phase stationnaire est caractérisée par le coefficient de partage K .

$$K = C_s/C_m$$

C_s : concentration du soluté dans la phase stationnaire

C_m : concentration du soluté dans la phase mobile

Il existe plusieurs détecteurs CLHP permettant d'obtenir des renseignements sur le mélange introduit.

- Le détecteur spectrophotométrique détecte l'absorbance de la phase mobile de façon monochromatique ou polychromatique. Dans le cas du détecteur polychromatique, une barrette de diodes est utilisée et permet d'obtenir le spectre UV-Visible des différents pics et de les identifier.
- Le détecteur fluorimétrique a une sensibilité bien supérieure à celle du détecteur spectrophotométrique. Il se base sur la fluorescence des molécules, cela signifie que l'on ne peut voir les composés non naturellement fluorescents sans l'aide d'une préparation particulière de l'échantillon.
- Le détecteur réfractométrique permet de mesurer l'indice de réfraction entre la phase mobile et l'effluent de la colonne.

La CLHP peut aussi, tout comme la CPG, être couplée à un spectromètre de masse permettant une meilleure identification des composés séparés.

On considère les composés comme séparés si leur résolution R est au moins égale à 1.

$$R = 2 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(\omega_2 - \omega_1)}$$

t_{Ri} : temps de rétention du pic i

ω_i : largeur à la base du pic i

La phase mobile, le gradient appliqué et la colonne utilisée dépendent du produit à analyser et doivent être choisis afin d'obtenir la meilleure séparation possible. Celle-ci doit avoir une bonne résolution de tous les pics, un temps de rétention minimum sur la colonne et permettre donc une analyse rapide et précise du mélange^{117,118}.

2 Expérimentation

Les analyses ont été effectuées avec un appareillage Waters 600 à injection manuelle pour les tests MIP et injection automatique 717 plus autosampler pour les autres analyses. Le détecteur utilisé était un détecteur spectrophotométrique polychromatique Waters 2996 Photodiode Array Detector.

a Colonnes

Deux colonnes différentes ont été utilisées :

- colonne C18 Merk-RP-18 (5 μ m)
- colonne Kinetex C18 (2,6 μ m). Cette colonne est plus courte que la première et présente une technologie CoreShell. Ses particules ont un noyau solide entouré d'une couche poreuse et non pas une particule entièrement poreuse ce qui permet un gain d'efficacité et de temps.

b Gradients

Nous avons travaillé en phase inverse avec comme solvants de l'acétonitrile (AcN) et de l'eau acidifiée à 0,01% avec du TFA. Plusieurs gradients ont été élaborés pour les différentes résines étudiées. Il en sera question dans les chapitres appropriés.

IV Chromatographie Gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM)

1 Principe

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des molécules constitutives d'un mélange. Lorsqu'elle est couplée à un spectromètre de masse, on obtient un outil puissant pour l'élucidation des structures moléculaires.

La partie chromatographie est constituée d'un injecteur, d'une colonne placée dans un four, et d'un détecteur. Dans le cas où la CPG est couplée à un spectromètre de masse celui-ci comporte la partie détecteur. L'échantillon est injecté sous forme liquide, il se vaporise lors de son passage dans l'injecteur qui est porté à haute température. L'échantillon est entraîné dans la colonne par un gaz vecteur, généralement de l'hélium (He) mais aussi du dihydrogène (H₂) surtout depuis que les réserves mondiales d'hélium s'épuisent.

La colonne, de faible diamètre, peut mesurer plusieurs dizaines de mètres et est placée enroulée sur elle-même dans un four dont on peut faire varier la température. Il existe plusieurs types de colonnes :

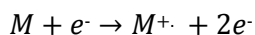
- Les colonnes dites « à garnissage » contiennent un support poreux et inerte fabriqué à partir de diatomites (silicates fossiles).
- Les colonnes capillaires, aussi dites « à tube ouvert », ont un support de silice fondue ainsi qu'un revêtement extérieur d'une grande stabilité thermodynamique pour supporter la chaleur du four. Ces colonnes sont les plus courantes.

Les phases stationnaires des colonnes capillaires sont généralement constituées de polysiloxanes (peu polaires) ou de polyéthylèneglycols en particulier de Carbowax® (polaires).

L'échantillon en sortie de colonne arrive dans le spectromètre de masse. Un spectromètre de masse a pour but de déterminer la masse molaire relative des molécules dans l'échantillon, d'identifier les composés présents dans un mélange ou de donner des indications sur la structure des composés étudiés. Il est principalement composé de trois parties permettant la génération, la séparation et la détection des ions.

Il existe différents types d'ionisation. L'ionisation électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI) sont souvent utilisées en sortie de CPG et demandent un certain niveau de vide. Il existe aussi l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), électrospray (ESI), par bombardement d'atomes rapides (FAB) et la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI).

Lors de l'ionisation électronique, un faisceau d'électron frappe perpendiculairement le flux des molécules. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode créant ce faisceau peut varier de 0 à 300 eV. Lorsqu'il y a interaction entre l'électron et la molécule, si l'énergie apportée est suffisante, celle-ci est ionisée. On obtient ainsi des ions moléculaires chargés positivement.



Les molécules non ionisées sont écartées par la pompe à vide. Les particules ionisées sont, elles, focalisées et accélérées par plusieurs lentilles où circule un champ électrostatique. Elles peuvent ensuite être séparées selon leur rapport masse/charge (m/z) afin d'être analysées. Il existe différents types d'analyseurs, les plus courants sont les suivants :

- Temps de vol (TOF) : dans ce système, les ions parcourent une longue distance L dans le vide. Les plus lourds sont plus lents ainsi l'arrivée au niveau du détecteur se fait par ordre de masse.

Il y a en effet une relation entre la masse et la vitesse des ions. Cette technique permet d'atteindre de hautes masses.

$$v = \frac{L}{t} \text{ et } \frac{m}{z} = \left(\frac{2eU}{v^2} \right) \text{ d'où } \frac{m}{z} = \left(\frac{2eU}{L^2} \right) * t^2$$

v : vitesse de l'ion (m.s⁻¹)

t : temps mis pour atteindre le détecteur (s)

e : charge élémentaire (C)

U : différence de potentiel permettant l'accélération des ions (V)

- Electromagnétique (EB) : basé sur le principe du spectromètre de Bainbridge (1933), les ions accélérés traversent un secteur électrostatique qui est un filtre en énergie et permet aussi de les focaliser en direction. Ils subissent ensuite un champ magnétique transversal qui les dévie selon des trajectoires circulaires dont le rayon dépend de leur masse. Seuls les ions ayant suivi la courbure du tube guide sont détectés. En changeant la densité du flux magnétique, on peut effectuer un balayage et observer l'intégralité des ions étudiés.
- Quadripolaire (Q) : système basé sur l'utilisation du champ électrique et qui reste le plus couramment utilisé. Le quadripôle est formé de quatre barres métalliques parallèles formant un espace entre elles où circulent les ions. Les barres servent d'électrodes. Deux barres adjacentes ont un potentiel opposé alors que deux barres opposées ont le même potentiel. En appliquant une tension continue ainsi qu'une tension alternative on crée un champ électrique qui va soumettre les ions à une force variable en intensité et en champ. Les ions vont suivre des trajectoires complexes au sein du quadripôle et selon les tensions appliquées et leur masse atteindre le détecteur ou être « filtrés ».
- Trappe à ions : tout comme l'analyseur quadripolaire, ce système est basé sur un système d'électrodes et de champ électrique tridimensionnel variable. La trappe à ions est constituée d'une électrode supérieure, d'une électrode inférieure et d'une électrode annulaire. Une radiofréquence fixe est appliquée à cette dernière alors qu'une autre est appliquée aux deux autres afin de conserver les ions au centre de la trappe. Les ions décrivent des trajectoires complexes et peuvent être maintenus en orbites stables en forme de huit. Lorsque l'on fait varier la fréquence, les ions selon leur m/z sont vont être déviés. Les ions déstabilisés le sont dans la direction de l'électrode de sortie après laquelle se situe le détecteur (figure 21).

Les détecteurs à ions mesurent les charges reçues et transforment le courant ionique en courant électrique. Il existe plusieurs types de détecteurs : les multiplicateurs d'électrons à dynodes séparées, les multiplicateurs d'électrons à dynode continue (channeltron®) et les détecteurs à microcanaux. On obtient au final un signal traité composé d'un chromatogramme et pour chaque pic de ce chromatogramme un spectre de masse.

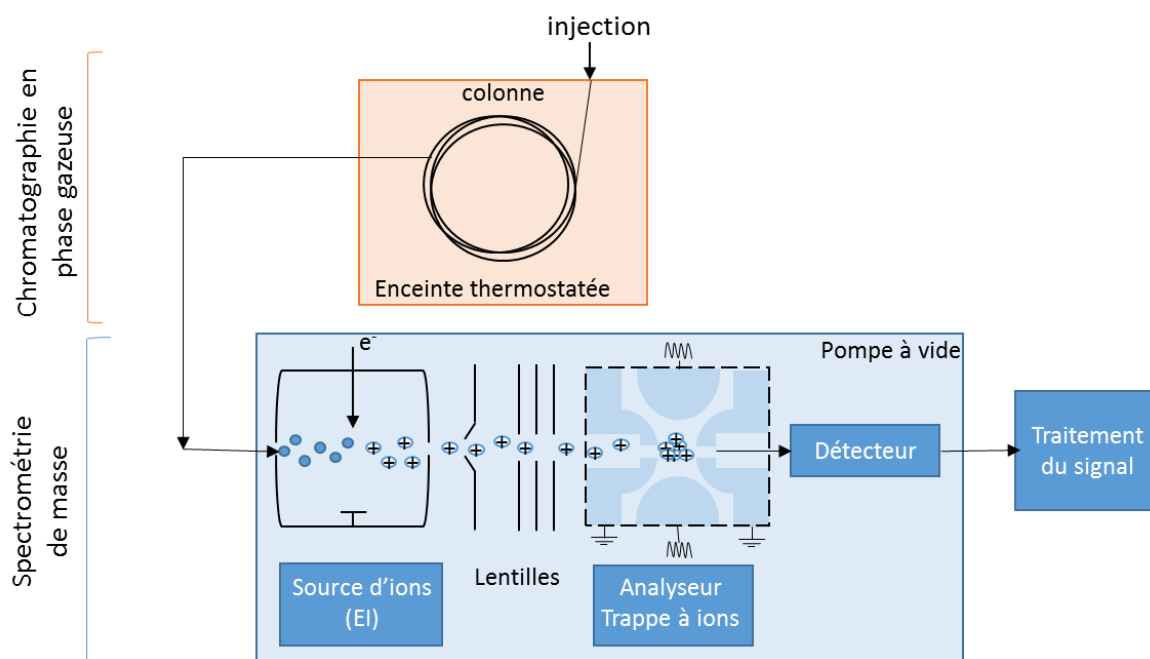


Figure 21. Schéma du système CPG-SM avec analyseur de type trappe à ions

Il est possible d'effectuer de la spectrométrie de masse en tandem ou en montant deux spectres de masse en série (SM/SM ou SM²). Cette méthode permet d'analyser un ion en particulier. On observe surtout des montages Q-Q ou Q-TOF. On peut monter en série n spectromètres pour obtenir de SM ^{n} , permettant de donner des informations sur la structure des molécules étudiées. Le spectromètre de masse à trappe à ions possède la particularité de pouvoir faire du SM ^{n} sans être monté en série. Pour faire une analyse SM/SM, il suffit de rentrer une séquence d'ionisation en plus. Dans la trappe on peut sélectionner un ion particulier, éjecter les autres et exciter de nouveau l'ion présent. L'ion subit des collisions et se dissocie en plusieurs ions qui peuvent être analysés. Cette technique a l'avantage de garder tous les ions parents alors que le tandem implique une forte baisse du signal ^{2,116,117,119}.

2 Expérimentation

Nos analyses ont été effectuées avec du matériel ThermoFisher : injecteur automatique AI3000 à 8 emplacements et une Focus GC couplée à un spectromètre de masse ITQ 700 de type trappe à ions. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium et le système relié au logiciel Xcalibur.

a Préparation des échantillons

Les échantillons ont été apposés et séchés dans des boîtes de pétri avant d'être extraits. Afin d'améliorer la volatilité et donc l'analyse des composés terpéniques il est nécessaire de préparer les produits dérivés de ces composés. Pour cela plusieurs méthodes de méthylation et de triméthylsilylation ont été utilisées. Ces techniques permettent de lier respectivement des groupements méthyl ou triméthylsilyl (noté TMS) aux groupements carboxyles et hydroxyles (Figure 22).

Triméthylsilylation

Nous avons utilisé deux méthodes de triméthylsilylation, elles nous ont donné des résultats identiques. Pour des raisons pratiques nous avons favorisé la première méthode.

- L'échantillon placé dans un tube à hémolyse est évaporé sous flux puis 100 μ L de *N,O*-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) + 1% de triméthylsilyl chloride (TMCS) sont rajoutés. Le tube est fermé et laissé 30 minutes à une température de 70°C. La solution est ensuite de nouveau évaporée sous flux puis reprise dans 1 mL d'hexane 10 minutes aux ultrasons. L'échantillon est alors filtré sur filtre PTFE 0,4 μ m avant d'être mis dans le vial d'injection.
- La seconde méthode de triméthylsilylation consiste à ajouter 0,5 mL de pyridine, 0,45 mL d'hexaméthylidisilazane (HMDS) et 0,3 mL de TMCS. Ce mélange est laissé à réagir 15 minutes avant d'être évaporé, repris, filtré et analysé.

Méthylation

50 μ L de TMSH sont ajoutés à 100 μ L de solution. Le tube à hémolyse est fermé et laissé 30 minutes à une température de 70°C. La solution est ensuite évaporée sous flux puis reprise dans 1 mL d'hexane, filtrée et analysée.

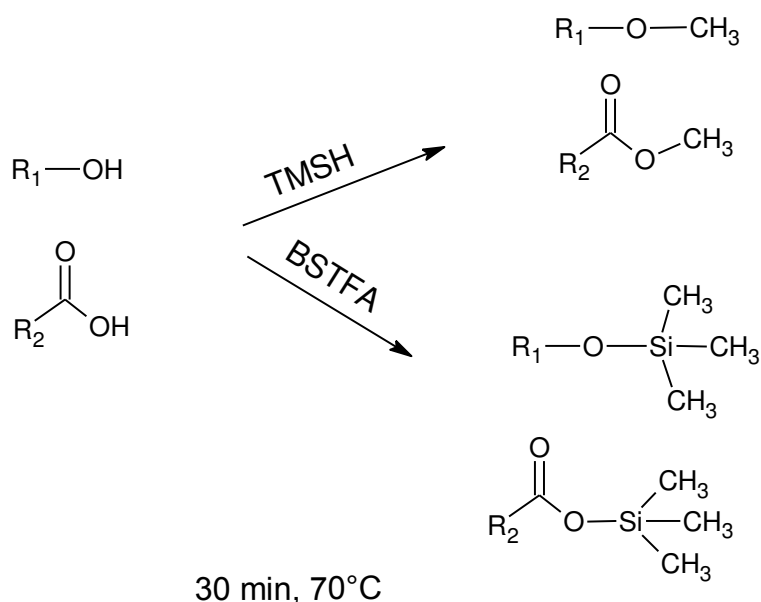


Figure 22. Réaction de méthylation et triméthylsilylation sur les groupements hydroxyle et carboxyle.

La concentration initiale des échantillons varie selon leur nature et le type d'analyse (split ou splitless).

b Gradients

Différents gradients ont été élaborés selon le vernis étudié. Un gradient global cire est appliqué aux vernis provenant de tableaux et autres supports car les cires sont plus difficiles à voir que les terpènes. Un gradient moins long global a servi dans les cas de mélange diterpènes/triterpènes sans cire. Enfin un gradient spécial résine diterpéniques et un gradient spécial résines triterpéniques ont été élaborés afin de séparer au mieux les différentes molécules tout en gardant un temps d'analyse minimal (cf C. Partie II).

Les gradients ont généralement été effectués en mode split 20 quand nous pouvions avoir les quantités nécessaires afin de baisser l'intensité relative des pics pouvant provenir d'éventuelles contaminations liées au mode opératoire. Dans le cas de faibles quantités de matières, les analyses ont été effectuées en mode splitless.

V Polymères à empreinte moléculaire (MIP)

La majeure partie des expérimentations a été effectuée au sein de l'Institut de chimie organique et analytique (ICOA) de l'université d'Orléans sous la direction de Philippe Morin et avec l'aide de Bérangère Claude.

1 Principe

Les polymères à empreinte moléculaire sont apparus au début des années 1970, tout d'abord en silice puis sous la forme de polymères organiques toujours fabriqués de nos jours. Ces polymères sont synthétisés à partir d'une molécule empreinte (template) qui va interagir avec des monomères fonctionnels adaptés avec lesquels elle va se lier de façon covalente ou non (liaison H, interactions ioniques...). Ce mélange est ensuite dissout dans un solvant porogène puis mis en présence d'un initiateur de polymérisation permettant la réticulation du polymère final. Au bout d'une réaction d'une journée environ, on obtient un polymère avec la molécule empreinte emprisonnée. Après un lavage il ne reste que l'empreinte de cette molécule et le polymère peut alors recapturer cette même molécule ou une molécule analogue au sein d'un mélange complexe.

Il existe différentes voies de synthèse : covalente (principalement par formation d'esters boroniques), et non covalents ce qui correspond à une interaction dipôle/dipôle, ionique ou par liaisons H. Le grand nombre de monomères permettant des interactions non-covalentes donnent à cette technique l'avantage de pouvoir modifier plusieurs paramètres. Il existe aussi une semi-covalence où les empreintes sont formées par voie covalente mais la recapture se fait par voie non covalente.

Dans le cas de l'acide déhydroabiétique, nous avons choisi la voie non covalente. Les monomères fonctionnalisés les plus courants sont l'acide méthacrylique (MAA) qui a la particularité de former des liaisons H et des interactions ioniques, l'acrylamide et les 4 et 2-vinylepyridine. Nous avons travaillé avec le MAA et le 2-vinylepyridine dont les interactions sont différentes afin d'optimiser notre polymère.

Dans ce mélange sont introduits différents composés.

- Le solvant porogène sert à créer un réseau poreux, chemin pour que les molécules atteignent les empreintes. Il a aussi pour rôle d'aider à la stabilité et aux interactions. Dans le cas de la formation de liaisons H des solvants peu polaires sont donc utilisés (toluène, chloroforme, dichlorométhane). Généralement $V_{\text{solvant porogène}} / (V_{\text{solvant porogène}} + V_{\text{monomère}}) = 0,57$. Nous avons testé les solvants suivants: l'acétonitrile, le chloroforme et le toluène.
- L'agent réticulant permet d'assurer la stabilité mécanique du polymère. Les agents réticulants les plus utilisés sont l'EDMA (éthylène glycol diméthacrylate), le TRIM (triméthylolpropane triméthacrylate) et le DVB (1,4-divinylbenzène). Il y a un rapport molaire de 1,5 environ entre le monomère fonctionnel et l'agent réticulant. Le rapport molaire 1:4:20 est le plus généralement utilisé (template/monomère/agent réticulant). Nous avons travaillé dans ces proportions avec l'EDMA comme agent réticulant.
- L'initiateur de polymérisation va permettre la formation de radicaux libres. L'AIBN (azo-bis-isobutyronitrile) est le plus couramment utilisé, suivi de l'ABDV (2,2'-azo-bis(2,4-diméthylvaleronitrile)) à 40°C.

Selon le protocole de synthèse du MIP celui-ci peut présenter des particules de forme irrégulière ou sphériques. Dans notre cas, la forme irrégulière suffit. Le processus de masse est généralement radicalaire et déclenché par voie photochimique ou simplement en mettant le mélange dans un bain marie. Une fois le MIP réalisé il est important de le caractériser et de vérifier qu'il y a bien eu formation d'empreintes. On procède généralement à une évaluation du facteur d'impression (sélectivité MIP par rapport au NIP (polymère non imprimé, témoin)) ou une évaluation thermodynamique^{120,121}.

2 Protocole de fabrication du MIP et de test sur cartouche SPE

Tout le matériel utilisé était bien sec. Nous avons à chaque fois effectué le même protocole pour le MIP et le NIP. Les réactifs ont été mis dans des tubes en verre avec système de fermeture hermétique.

a Protocole MIP

Polymérisation:

- Introduire en premier la molécule empreinte ou template (0,25 mmol) dans le tube MIP uniquement. Un test de solubilisation molécule empreinte/solvant porogène est nécessaire au préalable.
- Ajouter le monomère, quatre fois en excès par rapport à la molécule empreinte (1 mmol). Dans le cas de l'acide méthacrylique cela correspond à un volume d'environ 90 μL et de 111,2 μL dans le cas de la 2-vinylpyridine. On crée ainsi des liaisons entre le template et le monomère.
- Introduire alors 5 mmol d'EDMA (mis à température ambiante mais gardé à l'abri de la lumière) soit environ 962 μL
- Ajouter le solvant porogène, environ 1400 μL et laisser le tout au bain à ultrasons pendant 5 min. On vérifie que la dissolution est complète avant de continuer.
- Pour finir introduire 18 mg d'AIBN.
Laisser buller avec de l'azote 5 min pour chasser l'excès d' O_2 (évaporateur sous flux).
Comme le monomère est très volatil, on met dans un bain de glace.
- Par la suite introduire les tubes dans le bain d'huile (lancé au préalable à une température juste sous 60°C). Augmenter doucement la température, la polymérisation commence à 60°C. Stabiliser la température entre 60 et 65°C. La polymérisation peut mettre un certain temps avant de démarrer Il faut que tout le polymère soit dans la zone de chaleur.

On laisse ainsi au moins 16 h.

Broyage

- ⤴ Récupérer le polymère et enlever les parties jaunies s'il y en a.
- ⤴ Broyer 10 minutes en continu.
- ⤴ Tamiser à sec sur un tamis 40 microns.
- ⤴ Tamiser en ajoutant du méthanol.
- ⤴ Les particules de taille inférieure à 40 microns sont alors filtrées sous vide avec un fritté.
- ⤴ Laisser sécher ce qu'il reste dans le tamis et recommencer jusqu'à ce que tout soit broyé.

La même procédure est utilisée pour le MIP et le NIP.

Lavage

La méthode par ultrasons utilisée ici est une alternative à l'extraction par Soxhlet. On transvase dans des tubes en plastique pour pouvoir les passer à la centrifugeuse sans risque de casse.

- ⤴ MeOH/AcN (80/20 en volume) 4 x 15 min aux ultrasons + centrifugeuse (5000 t/min; 3 min)

Matériel et méthodes

- MeOH 2 x 5 min aux ultrasons + centrifugeuse (5000 t/min; 3 min)
- Décantation dans un tube avec de l'acétone. On laisse reposer 30 min et on jette la partie liquide jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus trouble.
- Laisser sécher, le MIP et le NIP sont alors prêts.

b Protocole SPE

Une fois les MIP préparés, afin de vérifier leur efficacité, on les teste sur des cartouches d'extraction en phase solide (SPE). Une cartouche est faite avec le MIP et une avec le NIP, pour cela on met 100 μ g de polymère au-dessus d'un premier fritté avec un peu de méthanol et on rajoute un second fritté par-dessus le tout. Les cartouches sont positionnées sur une cuve à vide munies de robinets pour pouvoir gérer le débit (Figure 23).



Figure 23. Montage SPE à l'Institut de Chimie Organique et Analytique d'Orléans

Les voies de la cuve à vide doivent être bien nettoyées (EtOH et eau distillée) avant utilisation. On essaie de travailler toujours avec la même pression et de percoler au même débit. On effectue toutes ces étapes pour le MIP et NIP en même temps.

- Conditionnement : 3 x 3 mL du solvant 1 (généralement solvant porogène). Les fractions ne sont pas récupérées et vont directement dans une poubelle. On veillera à ne pas laisser la phase s'assécher, le MIP est un peu opalescent. Lorsque CHCl_3 est utilisé on remarque aussi un léger gonflement du MIP.
- Dépôt : 1 mL de l'échantillon récupéré dans un flacon après percolation.
- Lavage : 1 mL du solvant 1 récupéré dans un autre flacon après percolation. On peut soit laisser passer tout le solvant soit vraiment assécher si l'on a utilisé de l'eau par exemple et que l'on veut l'éliminer totalement.
- Élutions : On effectue 3 élutions de 1mL chacune avec le solvant 2 (mélange 99/1 en volume pour $\text{MeOH}/\text{AcOH}_{\text{glacial}}$). On utilise un vial par fraction d'élution et on laisse percoler jusqu'au bout.

Les 10 fractions ainsi obtenues peuvent alors être analysées. On fera attention à utiliser un solvant approprié pour la méthode d'analyse et donc d'évaporer et de reprendre certaines fractions si nécessaire. On analyse aussi l'échantillon de départ afin de pouvoir comparer (Figure 24).

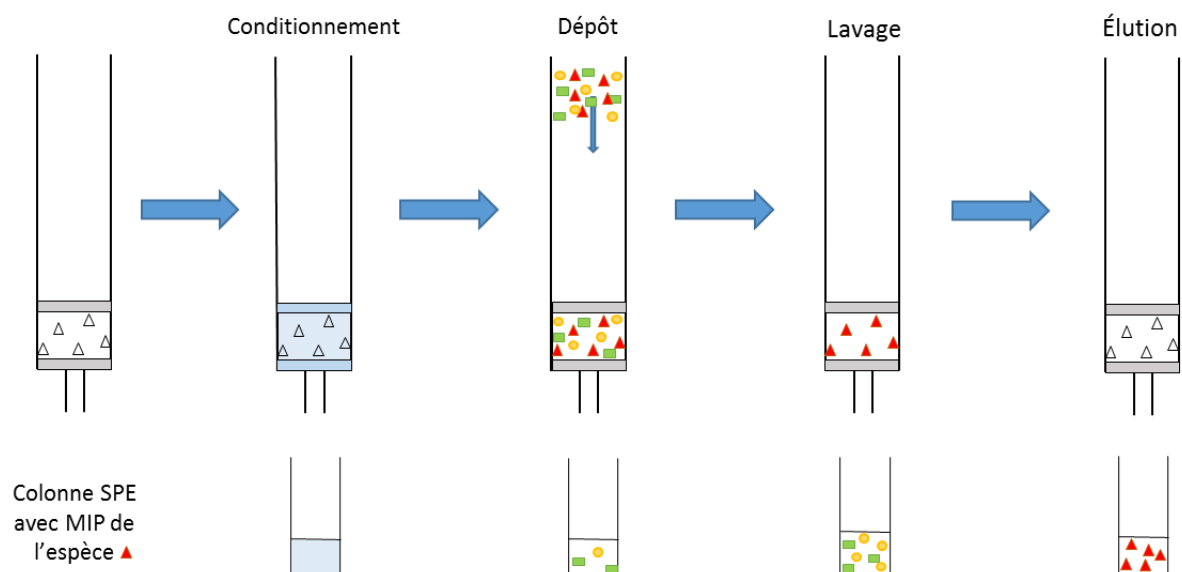


Figure 24. Schéma de la procédure SPE sur MIP

3 Expérimentation

Plusieurs MIPs ont été synthétisés avec pour molécule empreinte l'acide déhydroabiétique (DHA). Les couples monomère/solvant porogène/ solvant SPE 1 suivants ont été utilisés :

- MAA /chloroforme / chloroforme (CHCl_3)
- MAA / acétonitrile /acétonitrile (AcN)
- MAA / AcN / CHCl_3
- MAA / CHCl_3 / AcN
- MAA / toluène /toluène

C Résultats

Partie I Propriétés spectroscopiques des vernis naturels : impact des processus photochimiques

I UV-visible et jaunissement

1 Recouvrement des spectres

Étant donné que nous travaillons sur la photodégradation induite par le soleil, il est tout d'abord nécessaire de vérifier le recouvrement des spectres d'absorbance des vernis par le spectre d'émission solaire. Cette expérimentation a été effectuée pour le mastic et la colophane. Nous observons une zone de recouvrement des spectres entre 290 et 350 nm pour les deux résines (figure 25). Cela confirme que ces deux vernis peuvent subir des réactions photochimiques sous lumière solaire.

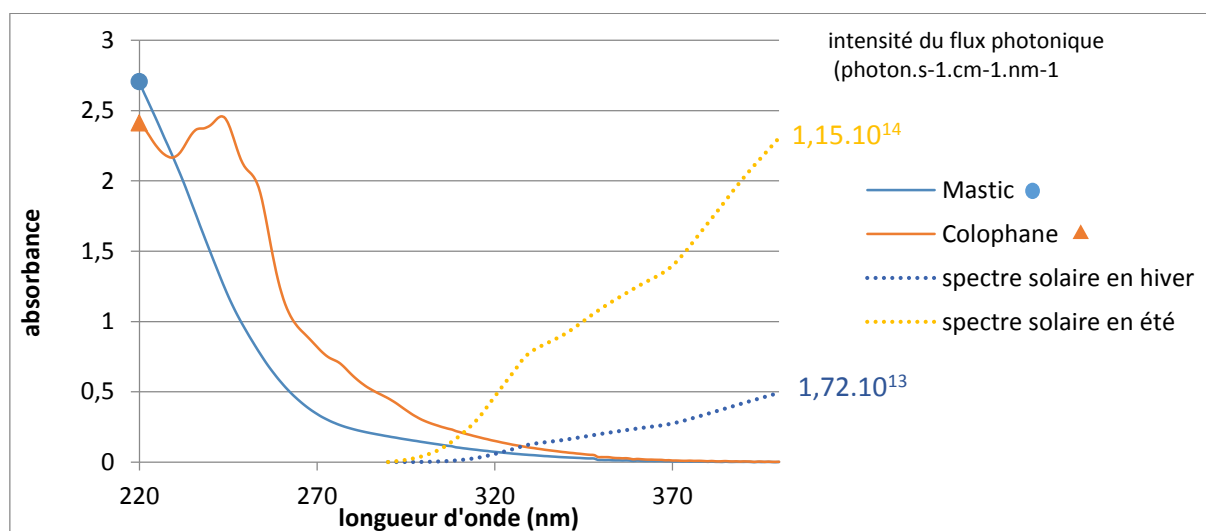


Figure 25. Recouvrement entre les spectres d'absorption des vernis et des spectres d'émission solaire.

2 Évolution de l'absorption avec l'irradiation

Nous avons effectué un suivi de l'absorption au cours de l'irradiation avec une gamme de 400 à 550 nm comme domaine de lecture, soit dans le domaine du visible. L'absorption augmente fortement au cours du temps pour la colophane et le mastic. On en déduit que des chromophores se forment lors de la photodégradation et entraînent une absorption dans le domaine du visible. Cette évolution induit un jaunissement marqué du vernis, qui peut potentiellement altérer visuellement les couleurs des objets ou tableaux sur lequel il a été apposé.

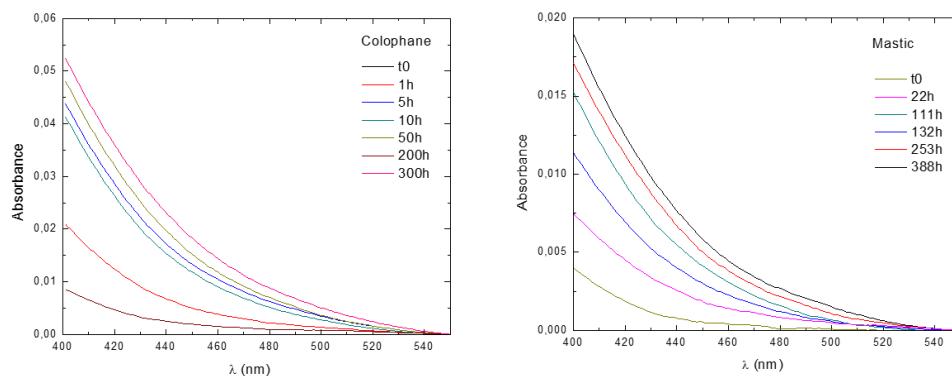


Figure 26. Évolution de l'absorbance au cours de l'irradiation entre 400 et 550 nm

3 Observations visuelles liées à l'irradiation

Comme prédit par les expériences précédentes, nous avons pu observer un jaunissement ou assombrissement des vernis lors de leur vieillissement artificiel. Celui-ci est identique à celui observé sur les œuvres. Cependant, on remarque qu'il dépend du solvant ; l'huile donne dès le départ un vernis un peu plus sombre et lors de son vieillissement le vernis gras devient plus orangé/marron que jaune (figure 27). Nous observons également d'autres différences selon le solvant utilisé dans la fabrication du vernis. Les craquelures sont plus nombreuses et forment un réseau très dense dans le cas des vernis maigres et alcooliques alors que le vernis gras semble garder un peu plus de plasticité et ne présente que de grandes craquelures après 2000 h d'irradiation (figure 27).

De plus, les vernis deviennent plus difficiles à extraire après vieillissement, du fait de la partie polymérique qui augmente et la formation de molécules oxydées de plus haut poids moléculaire (cf. A.III.).

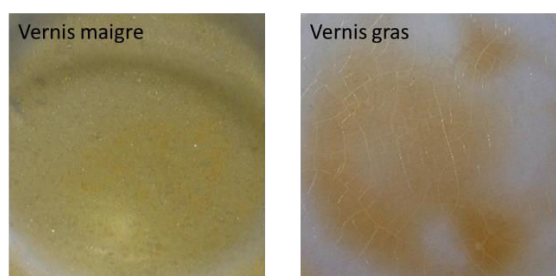


Figure 27. Aspect visuel de vernis au mastic vieillis 2000h en Suntest.

II Spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges peuvent être divisés en 4 zones distinctes dépendant des informations qu'elles fournissent : la région des OH ($3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), la région des CH ($3200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$), la région carboxyle ($1800 - 1550 \text{ cm}^{-1}$) et la région des empreintes ($1550 - 500 \text{ cm}^{-1}$). Les vernis ont été soumis à un vieillissement artificiel de 800 h pendant lesquelles de nombreuses bandes caractéristiques ont disparu.

1 Identification des vernis frais

a Vernis maigres et alcooliques

Les spectres des vernis alcooliques et des vernis maigres sont identiques, nous donnons donc ici seulement les vernis alcooliques. De plus les spectres infrarouges de la térébenthine de Venise et de la colophane sont identiques comme cela peut être observé figure 28. La colophane et les différentes térébenthines sont très proches et on ne peut différencier par IRTF les différentes résines de la famille des *Pinaceae*.

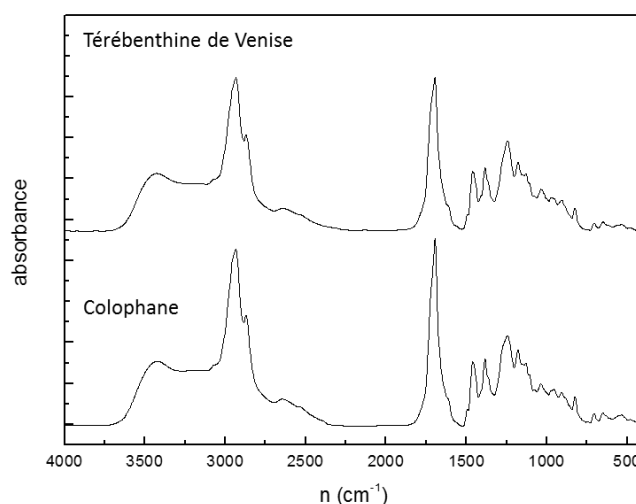


Figure 28. Comparaison des spectres infrarouges de la colophane et de la térébenthine de Venise

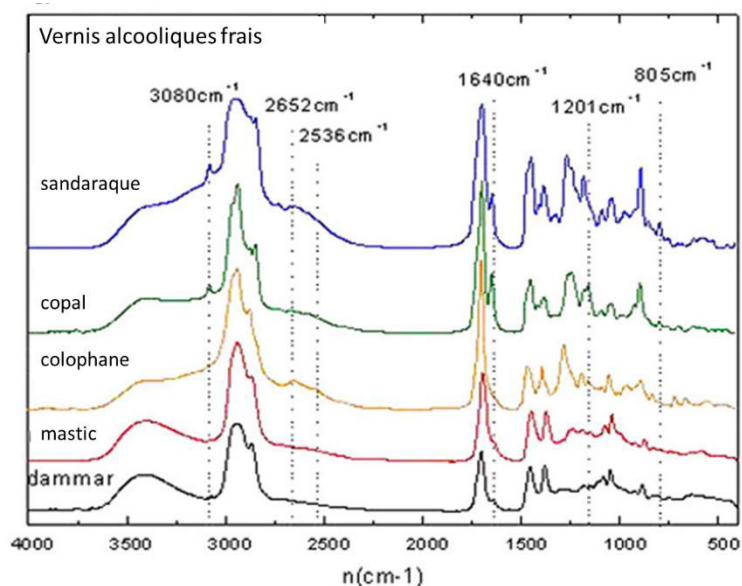


Figure 29. Comparaison des spectres IRTF des vernis frais

Région CH (3200 – 2400 cm^{-1})

Les résines diterpéniques possèdent une bande autour de 3080 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la double liaison C=C de la fonction vinyle des pimaranes dans les résines de conifères. Cette bande a été utilisée comme critère d'identification des résines diterpéniques ⁸⁸. Cependant,

notre dammar présente elle aussi une bande vers 3080 cm^{-1} . Cette bande ne peut donc pas être à elle seule utilisée pour caractériser les résines diterpéniques présentes dans les vernis.

La région des CH présente un maximum à $2933\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ pour les résines diterpéniques et à $2943\text{-}2948\text{ cm}^{-1}$ pour les résines triterpéniques. La décomposition du massif entre 2850 et 3050 cm^{-1} pour les résines fraîches montre 6 bandes provoquées par les vibrations d'élongation des CH_3 , CH_2 et CH tertiaires pour les résines diterpéniques contre 5 bandes pour les triterpéniques. En effet, pour les résines diterpéniques, on observe en plus une bande centrée sur 2836 cm^{-1} , provenant de l'élongation d'un groupement CH_2 , appartenant potentiellement à des fonctions vinyliques présentes dans les pimaranes (Figure 4). Cette bande est cependant trop faible pour pouvoir être utilisée comme critère d'identification.

La bande des CH_3 , centrée sur 2955 cm^{-1} pour les résines diterpéniques est décalée à 2963 cm^{-1} et surtout plus intense et large pour les résines triterpéniques (Figure 30). Ceci explique la différence de géométrie du massif d'absorption des CH entre les deux types de résines. On peut expliquer la forte absorption des groupements CH_3 des résines triterpéniques par leur composition chimique. Celles-ci présentent, en effet, une proportion de groupements méthyle par molécule plus importante (environ 25% en masse dans les lupènes, oléanènes, ursènes, dammarènes, tirucalènes ⁴²) que les résines diterpéniques (environ 15% en masse dans les abiétanes, pimaranes et labdanes ⁸¹).

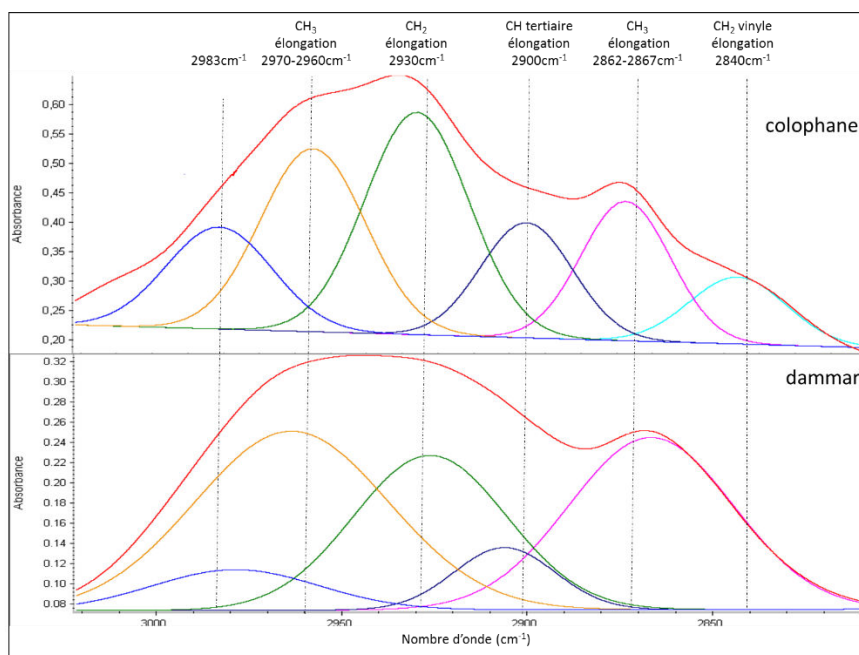


Figure 30. Décomposition des bandes C-H de la colophane et de la dammar entre 3050 et 2810 cm^{-1}

Les spectres infrarouges des vernis à la colophane et la térébenthine de Venise présentent une large double bande dont les maxima sont à 2652 et 2536 cm^{-1} (figure 29). Ce signal est caractéristique de l'absorption des liaisons hydrogènes formées par le groupement OH de fonctions carboxyliques ¹²².

Région carbonyle ($1800 - 1550\text{ cm}^{-1}$)

La bande des carbonyles est pour toutes les résines une bande intense avec un maximum autour de 1703 cm^{-1} pour les résines triterpéniques et de 1693 cm^{-1} pour les résines diterpéniques.

La décomposition de cette bande permet de distinguer 3 bandes d'absorption majoritaires entre 1630 et 1820 cm^{-1} (Figure 30). Pour les diterpènes, on observe une bande d'absorption dont le maximum se situe autour de 1722 cm^{-1} et que l'on peut attribuer aux liaisons C=O des groupements carboxyliques liées au carbone 4 des molécules diterpéniques principales (abiétane, labdane, pimarane). Il est à noter que les diterpènes ne possèdent pas ou peu de groupements cétoniques⁸¹. Pour les vernis à base de résines triterpéniques, cette première bande est centrée sur 1731 cm^{-1} provient probablement des cycles cétoniques saturés présents dans différents biomarqueurs triterpéniques : les dammarenone, amyrone, acides oléanonique, moronique, masticadiénoïque présentent une cétone sur leur carbone 3.

La bande d'absorption autour de 1640 cm^{-1} attribuée aux elongations des liaisons C=C linéaires est présente dans quatre résines : dammar, mastic, copal de Manille et sandaraque. Ceci peut être expliqué par la présence dans ces résines d'une fraction polymérique insaturée²⁷. En effet, le copal de Manille et la sandaraque contiennent des polymères à base d'acide communiqué²⁷, la résine mastic un polymère de cis-1,4-poly- β -myrcène⁴³ et la résine dammar un polymère de polycadinène¹²³.

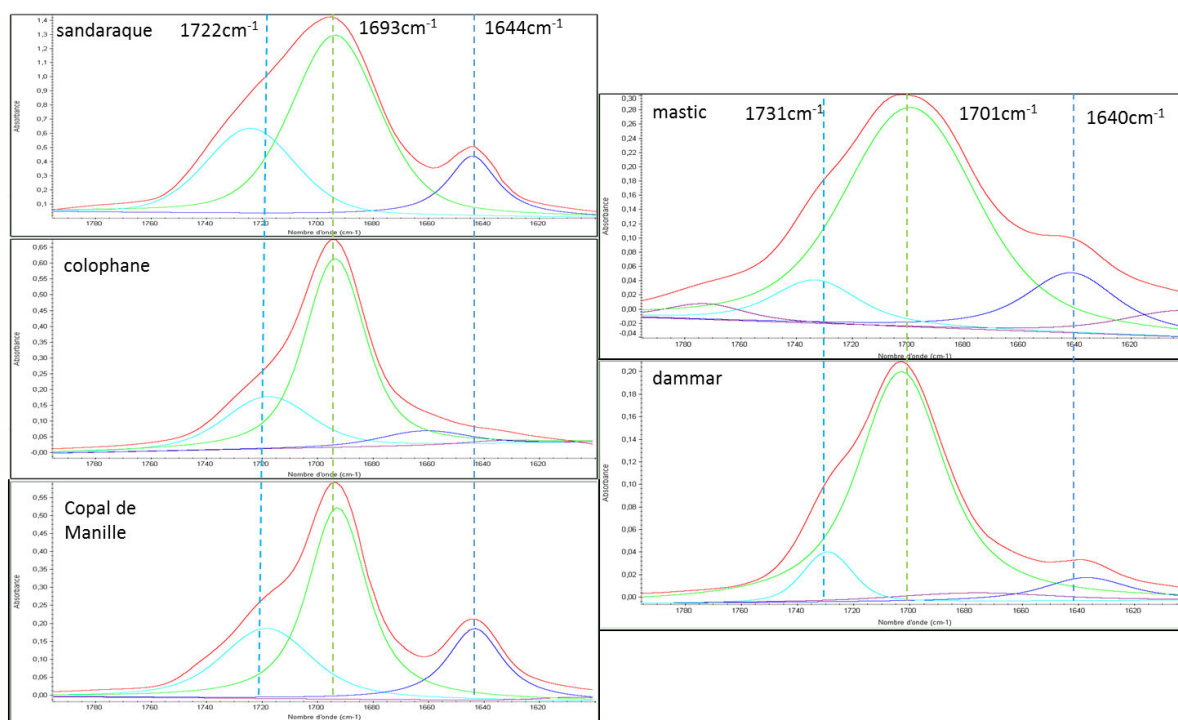


Figure 31. Décomposition de la bande IRTF des carbonyles autour de 1701 et 1722 cm^{-1} pour les résines fraîches

Région empreinte (1550 - 500 cm^{-1})

C'est dans cette région que l'on observe le plus de différences entre les résines. Les résines diterpéniques présentent une faible bande à 1410 cm^{-1} qui apparaît aussi dans le spectre infrarouge des huiles. D'autres petites bandes apparaissent à 1445 cm^{-1} (C-H⁸⁷), 1235 cm^{-1} , 975 cm^{-1} et 793 cm^{-1} . Il est important de remarquer que les bandes centrées à 1201 (δ (C-H) et δ (OH)⁸⁷) et 805 cm^{-1} (C=CH⁸⁷) sont caractéristiques des résines diterpéniques. La colophane présente une bande caractéristique à 1276 cm^{-1} provenant de l'absorption des liaisons C-O-¹²² et 709 cm^{-1} . Le copal de Manille possède une bande spécifique à 1035 cm^{-1} attribuée aux liaisons C-O-C⁹⁰ et la sandaraque à 1321 et 673 cm^{-1} .

Les empreintes des deux vernis triterpéniques étudiés sont semblables, cependant certaines petites différences peuvent permettre la différenciation : la dammar présente des bandes à 1303 (C-H) et 1586 cm^{-1} , le mastic une bande à 1158 cm^{-1} .

b Vernis gras

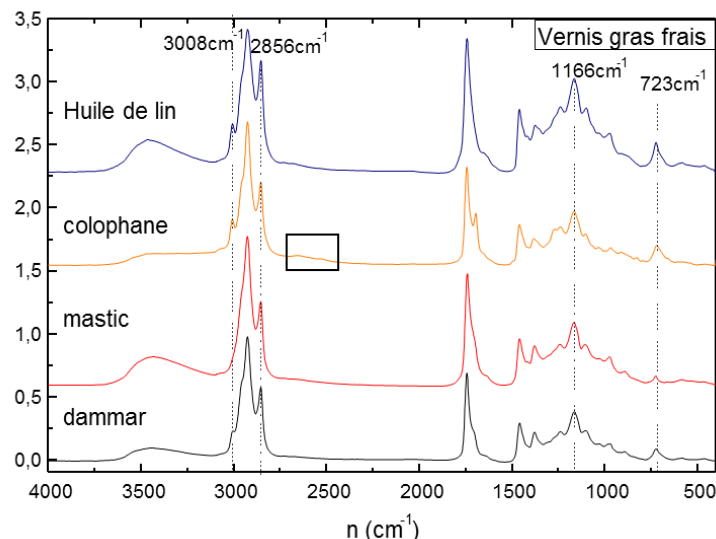


Figure 32. Comparaison des spectres IRTF de l'huile de lin et des vernis gras frais

Les vernis gras sont facilement reconnaissables du fait de leurs différentes bandes caractéristiques. En effet, les huiles ont une forte bande d'absorption à 3008 cm^{-1} correspondant à l'élongation des liaisons C=C, une à 2856 cm^{-1} venant de la vibration des liaisons C-H, une large bande à 1170 cm^{-1} , une bande à 1102 cm^{-1} et, dans la région empreinte, une petite bande très spécifique à 723 cm^{-1} . De plus, la bande des carbonyles est décalée à un nombre d'onde plus important. À cause de la présence de l'huile, il devient le plus souvent compliqué d'identifier les résines présentes dans ces vernis. Parmi les trois vernis gras étudiés, celui à la colophane se distingue grâce aux bandes caractéristiques autour de 2530 et 2650 cm^{-1} (Figure 32).

2 Cinétiques de dégradation photochimique

On observe des résultats similaires pour les différents vernis testés, soit une cinétique en 3 temps :

- Une phase de séchage, qui s'effectue en 5 à 15 heures (un jour pour les vernis gras) et se caractérise par un fort changement du spectre infrarouge (figure 34a)
- Un vieillissement rapide pendant les 300 premières heures environ (phase I)
- Un vieillissement lent entre 300 h et 800 h avec une variation peu intense du spectre (phase II)

Il est à noter une forte similarité dans les cinétiques de dégradation de toutes les résines. Le processus chimique de dégradation semble donc semblable pour les différentes résines analysées. On observe tout d'abord une augmentation de l'absorbance entre 3200 et 3600 cm^{-1} correspondant à l'augmentation du nombre de groupements -OH induite par les phénomènes d'oxydation. De même, l'absorbance de la région d'empreinte correspondant aux liaisons C-O augmente, comme montré sur l'exemple d'un vernis alcoolique à la colophane en figure 33.

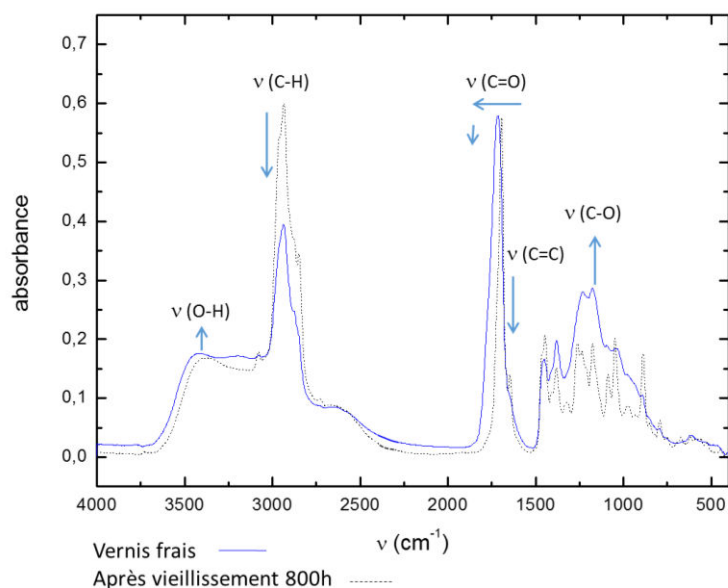


Figure 33. Évolution générale des principales bandes IRTF des diterpènes, exemple de la colophane

Le suivi cinétique de certaines des bandes est présenté en figure 34. L'absorbance de la bande située à 1180 cm^{-1} (figure 34a) augmente pendant les 300 premières heures puis se stabilise ou faiblit légèrement pour les résines. En parallèle, l'absorbance de la bande $\text{C}=\text{C}$ à 1644 cm^{-1} disparaît presque complètement en particulier pour la sandaraque et le copal (figure 34b). De plus la bande des carbonyles s'élargit pour toutes les résines lors du vieillissement artificiel.

Ces cinétiques appuient l'importance des réactions qui ont lieu lors de la photodégradation. On peut émettre l'hypothèse d'oxydation qui mèneraient à l'hydratation des doubles liaisons présentes dans les di- et triterpènes ainsi que l'hydroxylation du groupement cétonique des triterpènes.

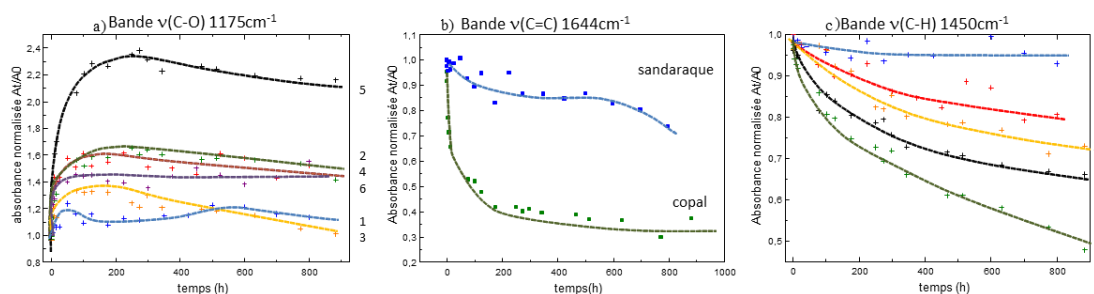


Figure 34. Évolution cinétique des différentes bandes : (a) liaisons C-O, (b) liaisons C=C, (c) liaisons C-H (1: sandaraque, 2: copal, 3: colophane, 4: mastic, 5: dammar, 6: vernis gras colophane).

La figure 34c montre la diminution de l'intensité de la bande des C-H à 1450 cm^{-1} au cours de l'irradiation, le même phénomène est observable pour les bandes à 2935 et 889 cm^{-1} . Ceci peut être expliqué par la perte d'éléments volatils comme les sesquiterpènes. De plus, des produits de dégradation de faible poids moléculaire, ou des produits de dégradation de la fraction polymériques peuvent se former et passer facilement en phase gaz ¹²⁴. La diminution des liaisons C=C et C-H peut également s'expliquer dans le cas du copal et de la sandaraque, par la formation d'acide polycarboxylique après réticulation. La colophane présente un profil cinétique de la bande à 1380 cm^{-1} (liaison C-O) différent des autres résines : cette bande augmente lors du séchage puis

diminue par la suite. La bande des carbonyles diminue ou reste de même hauteur pour les résines diterpéniques, et augmente pour les résines triterpéniques.

Un choix de 800 h d'irradiation semble convenir parfaitement à notre étude car il y a l'évolution structurale des spectres IRTF est continue entre 0 et 800h avec une stabilisation des signaux observés à ce stade.

3 Identification des vernis vieillis

a Vernis maigres et alcooliques

Beaucoup de bandes caractéristiques disparaissent lors de la photolyse des vernis naturels, ceci rend complexe l'identification du type de résine utilisé dans un vernis vieilli par spectrométrie IRTF (Figure 35 et annexe 8).

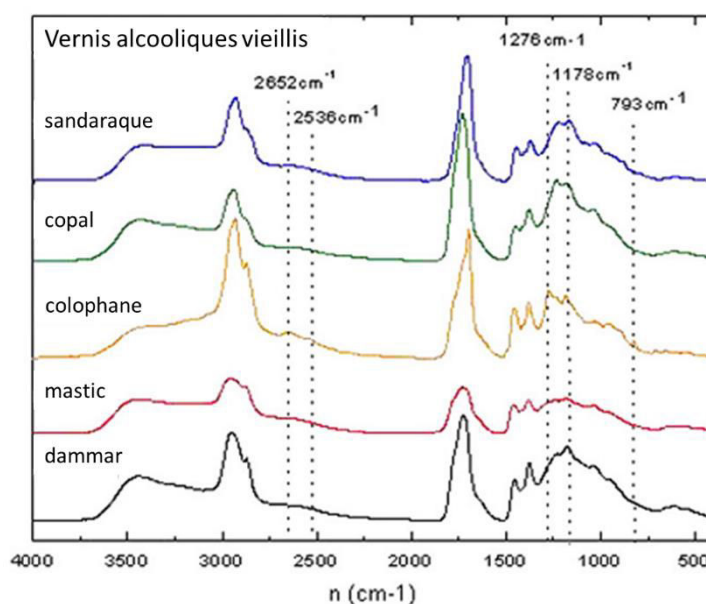


Figure 35. Comparaison des spectres IRTF des vernis alcooliques vieillis 800 h en enceinte d'irradiation

La géométrie du signal autour de 2935 cm^{-1} reste différente entre les deux types de résine (figure 35) : les résines diterpéniques présentent un épaulement à 2953 cm^{-1} et les résines triterpéniques gardent un maximum autour de 2950 cm^{-1} .

Lors du vieillissement artificiel, le maximum de la bande des carbonyles se décale vers un nombre d'onde plus élevé et s'élargit fortement, ceci lui fait perdre sa spécificité. La complexité de la combinaison des bandes liées aux C=O ne permet pas une interprétation, même à l'aide d'une décomposition. Seule la colophane se distingue facilement car elle présente une bande à forme non gaussienne.

Les bandes à 1586 , 1445 , 1303 , 1201 , 1158 et 805 cm^{-1} disparaissent lors de la photodégradation alors que des bandes apparaissent à 1235 et 1180 cm^{-1} (liaisons C-O). Les bandes à 1410 cm^{-1} et 975 cm^{-1} sont toujours présentes pour certaines des résines diterpéniques, de même pour la bande 793 cm^{-1} de la sandaraque et les bandes autour de 1275 et 709 cm^{-1} de la colophane.

De plus, des bandes apparaissent à 1235 et 1180 cm^{-1} (liaisons C-O) pour toutes les résines. Ces bandes sont caractéristiques de la dégradation des résines. Leurs présences et leurs intensités sont liées directement au degré d'oxydation de celles-ci.

b Vernis gras

Les vernis gras gardent leur spécificité lors de la photodégradation. Bien que la bande à 3008 cm^{-1} disparaisse durant l'irradiation, les bandes autour de 2856 , 1102 et 723 cm^{-1} restent présentes. Il est encore plus complexe d'identifier les résines après irradiation comme on peut le voir figure 36. Le ratio huile/résine utilisé dans les recettes les plus usitées est d'au moins 2/1. De plus, d'après nos tests en laboratoire, il est difficile de dissoudre une masse de résine plus importante dans l'huile. Nous pouvons donc penser que l'identification des résines contenues dans les vernis gras sera extrêmement complexe voire impossible par spectrométrie IRTF.

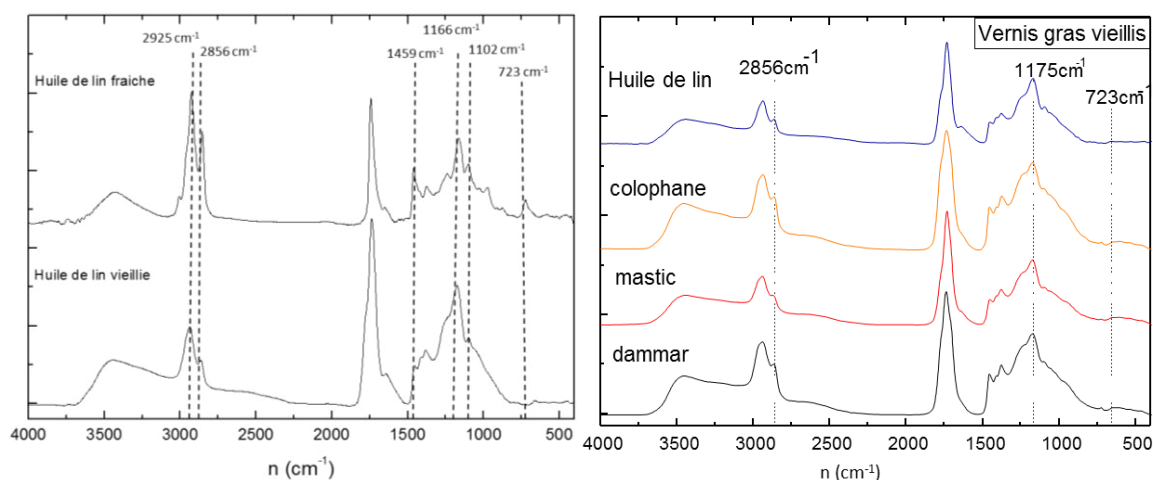


Figure 36. Spectres infrarouge de l'huile de lin et de vernis gras avant et après 800 h d'irradiation

4 Analyses statistiques

Afin d'améliorer l'identification des résines vieilles, un traitement statistique d'analyse en composantes principales (ACP) a été réalisé avec nos résultats. Afin d'éliminer la variabilité due au processus de séchage, les spectres IRTF ont été pris entre t_{5h} et t_{max} . À chaque fois les composantes principales calculées les plus pertinentes, soit celles permettant de maximiser les écarts entre nos points, ont été choisies. Les représentations graphiques de nos résultats statistiques ont par conséquent été réalisées à partir de la PC1 (41% variance) et la PC2 (34,1% variance) pour la 2D et nous avons ajouté la composante PC4 dans le cas de la visualisation 3D, la PC3 étant trop similaire des deux précédentes. Chaque point représente une analyse IRTF d'un vernis à un temps précis d'irradiation entre 5 et 800 h.

Les ACP ont tout d'abord été effectuées sur l'ensemble des spectres des vernis alcooliques, de 400 à 4000 cm^{-1} . Sur la représentation tridimensionnelle (PC1, PC2 et PC4) donnée en figure 37, on peut noter que les empreintes infrarouges sont de moins en moins bien séparées au cours de l'irradiation. La photodégradation provoque clairement une standardisation des spectres infrarouges, conduisant à une diminution de la variabilité interspécifique. Seule la colophane se distingue toujours bien des

autres résines après 800 h d'irradiation sous rayonnement solaire simulé, très certainement du fait des différences mentionnées précédemment.

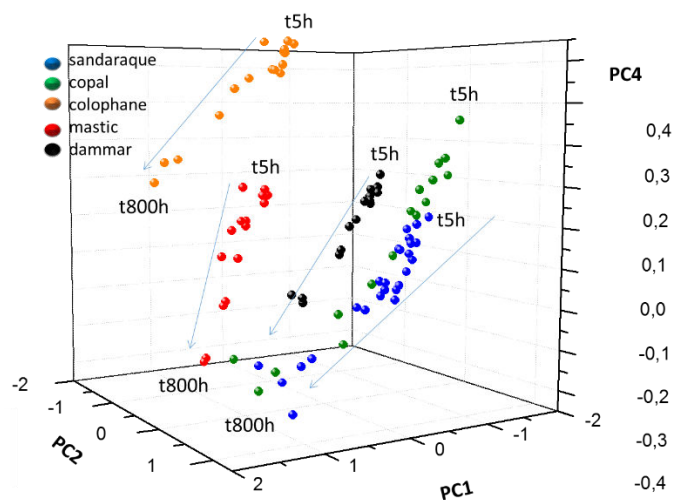


Figure 37. Analyse en composantes principales des vernis alcooliques à différents temps d'irradiation entre t5 h et t800 h (axes : PC1, PC2 et PC4)

Les différents types de vernis sont néanmoins bien séparés comme indiqué sur la figure 38. Les vernis gras sont ainsi bien distincts des vernis alcooliques. À l'intérieur même des vernis gras, on distingue les trois différentes résines utilisées. Le traitement statistique du signal infrarouge permet donc d'avoir accès à des informations non visibles par une lecture directe des spectres infrarouges. La signature infrarouge des résines est suffisamment discriminante pour les séparer selon leurs origines botaniques. De plus, il semblerait que leurs empreintes infrarouges soient mieux conservées dans les vernis gras vieillis sous irradiation, ce qui permet d'effectuer une identification par comparaison aux standards via une Analyse en Composantes Principales.

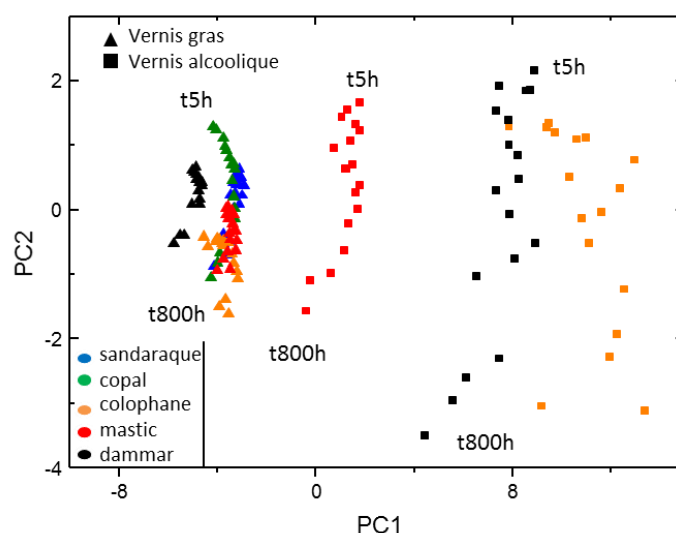


Figure 38. Analyse par composantes principales de tous les vernis (axes PC1 et PC2)

Nous avons également exprimé les composantes principales en fonction de la longueur d'onde afin de vérifier les bandes caractéristiques définies lors de l'analyse directe des spectres (figure 39). Ceci permet de confirmer que la bande d'absorption des liaisons carbone-hydrogène située entre 2700 et 3100 cm^{-1} et la bande des carbonyles sont à l'origine de la majorité de la variance (75,9% de la variance

totale) dans les variables. Par conséquent, les régions d'étude pour la différenciation peuvent être réduites à : $2765\text{-}3110\text{ cm}^{-1}$ et $1550\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$. L'ACP effectuée avec ces critères donne un résultat très proche de ceux déjà obtenus. Ces bandes d'absorption restent donc caractéristiques même après 800 h d'irradiation artificielle. La zone entre 2530 et 2650 cm^{-1} est également discriminante ce qui explique la spécificité de la colophane. De plus, quelques bandes apparaissent dans la région d'empreinte et correspondent bien à ce qui a été décrit préalablement : 1279 cm^{-1} pour la colophane, 1412 cm^{-1} pour les résines diterpéniques et 1235 cm^{-1} pour les résines diterpéniques fraîches (avec une forme spécifique une fois âgées).

Ces résultats prouvent que la région empreinte n'est pas la seule région pertinente pour la discrimination des vernis de différentes compositions et vieillissements à l'aide d'ACP. De plus, cette approche statistique nous a permis d'identifier certaines bandes caractéristiques, certaines correspondant à celles précédemment proposées.

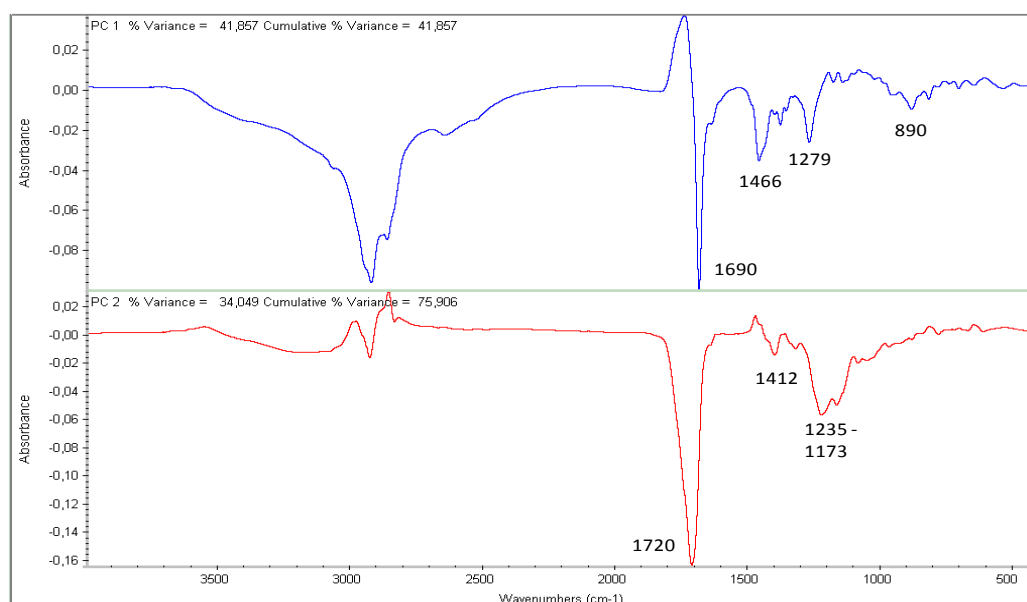


Figure 39. Spectre des composantes principales PC1 et PC2 pour l'analyse des vernis alcooliques.

5 Conclusion

La technique de spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier nous permet parfaitement d'identifier les résines fraîches. Cependant, lorsque la résine est dégradée il devient plus difficile de faire la distinction entre les différentes variétés botaniques, la plupart des bandes caractéristiques disparaissant (tableau 6). Selon le médium utilisé lors de la fabrication du vernis, les bandes caractéristiques peuvent se retrouver masquées par un autre signal. Il s'agit donc d'une très bonne technique lors d'une première étude des vernis, permettant d'indiquer s'il y a de l'huile et parfois le type de résine utilisée. Les analyses chromatographiques restent toutefois nécessaires pour avoir une identification plus précise des composants.

	Résines diterpéniques						Résines triterpéniques				Huile de lin	
	Sandaraque		Copal		Colophane/TdV		Mastic		Dammar			
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	fraiche	âgée	fraiche	âgée	fraiche	âgée	fraiche	âgée	fraiche	âgée	fraiche	âgée
3080	x		x		x				x			
3008											Huile	
2963	Dit	Dit	Dit	Dit	Dit	Dit						
2940-2950							Trit	Trit	Trit	Trit		
2930-2940	Dit	Dit	Dit	Dit	Dit	Dit						
2855											Huile	Huile
2836	Dit		Dit									
2530-2650					Colop TdV	Colop TdV						
1740											Huile	Huile
1730		x		x			Trit	x	Trit	x		
1718	Dit		Dit		Dit							
1445	Dit		Dit		Dit							
1410	Dit	Dit	Dit		Dit	Dit						
1321	Sand											
1303									Dam			
1286									Dam			
1276					Colop TdV	Colop TdV						
1235	Dit	x	Dit	x	Dit	x		x		x		
1201							Trit		Trit			
1178		Ag		Ag		Ag		Ag		Ag		Ag
1166											Huile	
1158							Mast					
1102											Huile	Huile
1035		x	Copal	x		x		x		x		
975	Dit	Dit	Dit		Dit	Dit						
805							Trit		Trit			
793	Dit		Dit		Dit	Dit						
723											Huile	Huile
709					Colop TdV	Colop TdV						
673	Sand	Sand										

Tableau 6. Bandes caractéristiques des différentes résines fraîches et âgées utilisées dans les vernis et de l'huile de lin (spécifique aux Dit: résines diterpéniques, Trit: résines triterpéniques, Sand: sandaraque, Colop: colophane, TdV: Térébenthine de Venise, , Dam: dammar, Mast: mastic, Ag: marqueur de dégradation/vieillessement)

Partie II Développement analytique pour l'étude chromatographique des vernis

I Chromatographie Liquide à Haute Performance

Afin d'étudier nos résines par CLHP, différents gradients ont été élaborés pour la colonne C18 Merk-RP-18 (5 μ m) et la Kinetex C18 (2,6 μ m). La colonne Kinetex nous a permis de raccourcir les temps d'analyse de plus d'une demi-heure (figure 40). Ceci a également permis un gain considérable dans la résolution des pics comme montré en figure 41. L'utilisation de la colonne kinetex apporte donc de nombreux avantages à l'étude par CLHP de nos composés.

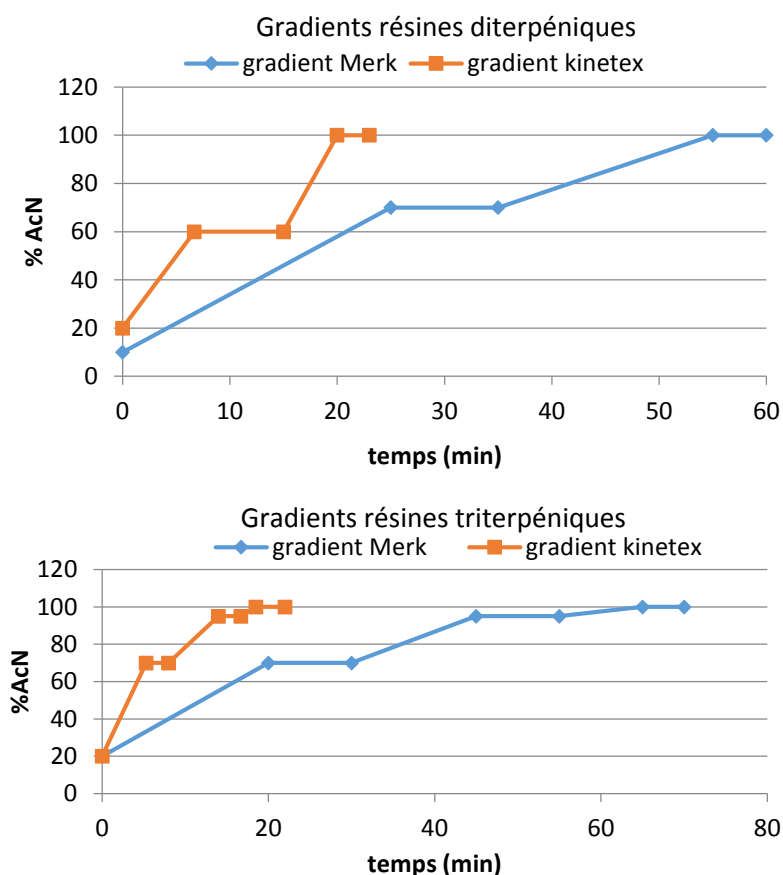


Figure 40. Comparaison des gradients CLHP pour l'analyse des résines diterpéniques et triterpéniques selon la colonne utilisée

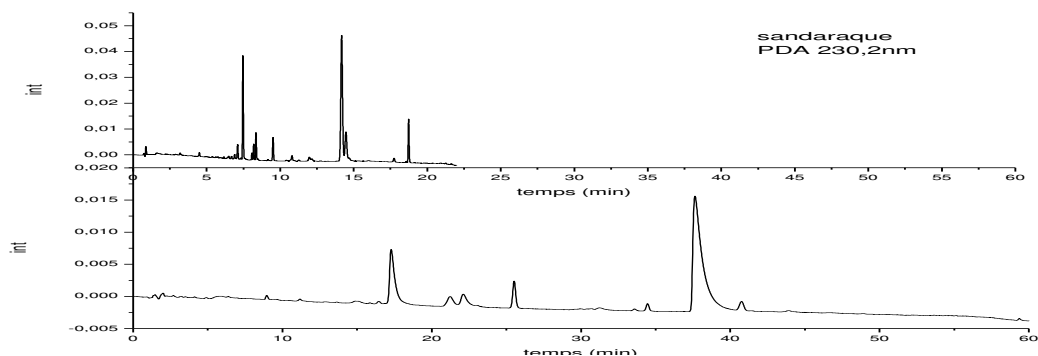


Figure 41. Chromatogrammes de résines sandaraque par CLHP ($\lambda = 230$ nm), comparaison de la colonne Kinetex (en haut) et de la colonne Merk C18 (en bas).

Les différentes résines ont été analysées par CLHP avant et après 800 h d'irradiation ainsi qu'après 800 h à l'air libre (témoin). Ces résultats sont reportés en figure 42. Cette méthode a permis de distinguer quelques molécules par comparaison à des standards (annexe 4) mais la plupart sont restées non identifiées. De plus, il est parfois assez difficile de séparer certains isomères structuraux en chromatographie liquide traditionnelle, même avec l'utilisation de la colonne Kinetex. Par exemple, l'étude de la colophane fraîche a montré la coélution des nombreux isomères de l'acide pimarique ou encore de ceux de l'acide abiétique.

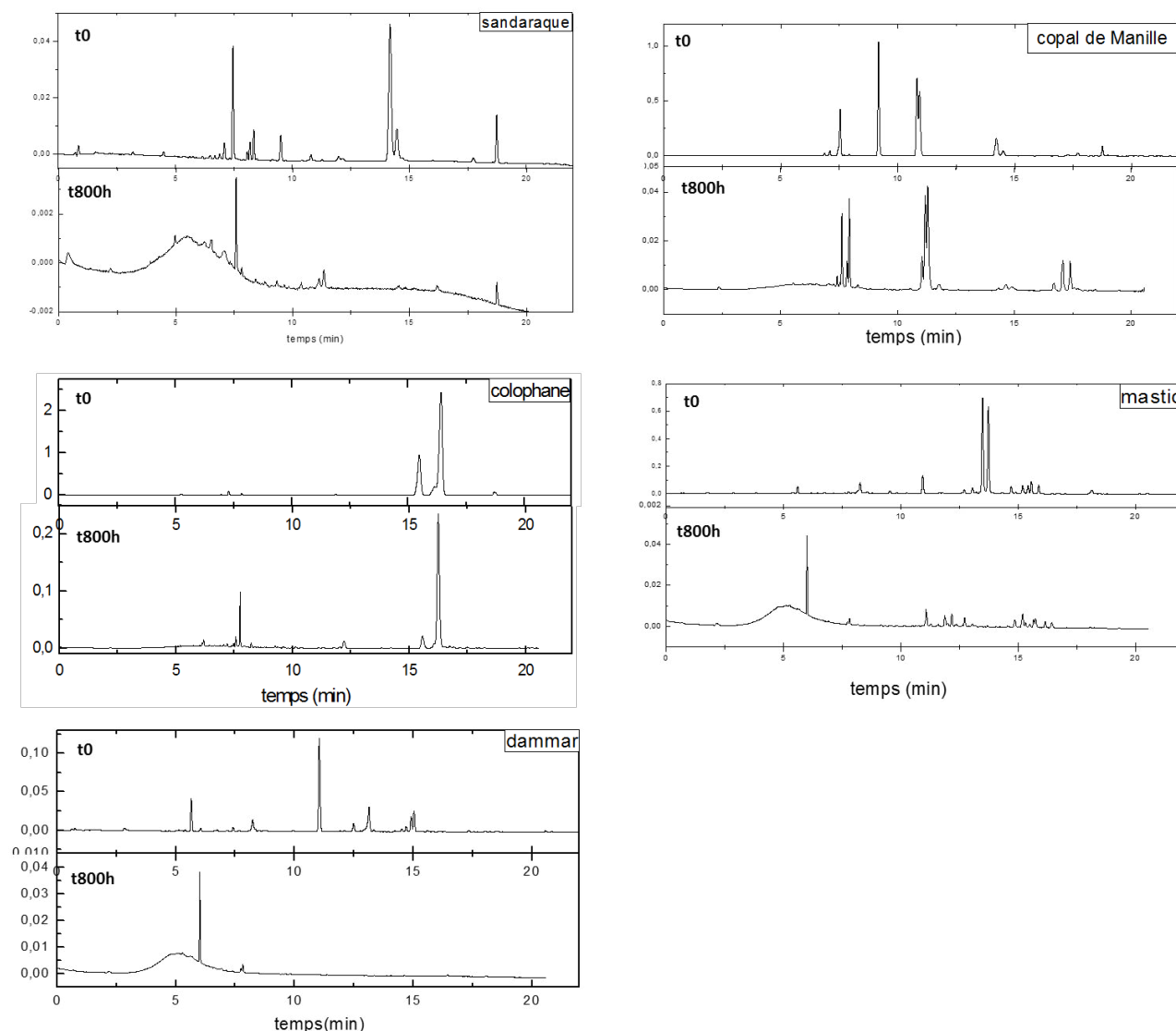


Figure 42. Comparaison des chromatogrammes CLHP des différentes résines fraîches et après 800h d'irradiation

De plus, cette étude a fait apparaître la difficulté d'analyser des vernis naturels dégradés par CLHP. Ceci est probablement lié : (i) au caractère apolaire des constituants des résines et de leurs produits de dégradation, (ii) à la nécessité d'utiliser des solvants forts pour solubiliser la fraction non polymérique des vernis. En effet, dans les cas des vernis à la sandarake, au mastic et à la dammar irradiés sous rayonnement solaire simulé pendant 800 h, le contenu extrait et analysable par CLHP est faible et noyé dans le bruit de fond analytique. Ceci nous a conduits à effectuer nos analyses

moléculaires par chromatographie gazeuse, offrant une meilleure sensibilité, la possibilité d'injecter des solvants apolaires ou peu polaires (hexane, diéthyl éther, etc) et l'avantage d'être couplée à un spectromètre de masse. La CLHP a été utilisée par la suite exclusivement dans l'étude des MIP.

II Extraction spécifique des composés de type abiétanes : utilisation de Polymères à Empreinte Moléculaire (MIP)

Trois polymères à empreinte moléculaire ont été synthétisés avec pour molécule empreinte l'acide déhydroabiétique (DHA). Les couples monomère / solvant porogène suivants ont été utilisés :

- acide méthacrylique / chloroforme (CHCl_3)
- acide méthacrylique / acétonitrile (AcN)
- acide méthacrylique / toluène

Leurs spécificités et efficacités ont été testées sur le DHA et un mélange de molécules diterpéniques. Après extraction, les différentes fractions ont été analysées par CLHP (AcN : Eau acidifiée à 0,01% de TFA, 90:10) afin de quantifier les rendements d'extraction.

1 Choix du solvant porogène

Plusieurs tests ont été effectués par extraction sur phase solide (SPE) avec un MIP ayant pour monomère de l'acide méthacrylique (MAA). Trois solvants porogènes ont été testés : le chloroforme (CHCl_3), l'acétonitrile (AcN) et le toluène. Les étapes de conditionnement, dépôt et lavage ont été menées avec ce même solvant porogène. Les MIP sont synthétisés par le protocole donné en matériel et méthodes (B. Partie II.V.). Les extractions sur polymères à empreinte moléculaire sont comparées à des témoins réalisés sur Polymère Non Imprimé (NIP). Les aires obtenues en CLHP sont comparées entre elles. Le pourcentage de DHA dans les différentes fractions de l'extraction sur phase solide (SPE) est obtenu par rapport à l'aire du DHA injecté seul, d'où une somme qui peut s'avérer légèrement différente de 100%, liée aux incertitudes de mesure.

Plusieurs tests ont été réalisés sur colonne SPE avec un MIP ayant pour monomère du MAA et pour solvant porogène du chloroforme. La figure 43a présente la moyenne des résultats de deux tests effectués dans des conditions identiques. Lors du dépôt, presque tout le DHA est retenu sur ce polymère : en effet, 42,1% partent au total avec le dépôt et le lavage, et 60% du DHA sont relargués lors de la première élution. En comparaison, seulement 8,1% du DHA sont retenus par le NIP, ce qui signifie qu'il y a bien formation d'empreintes spécifiques au niveau du MIP.

En utilisant de l'acétonitrile comme solvant porogène, le résultat obtenu est moins bon que le précédent. En effet, lors de l'élution seuls 5,5% du DHA sont récupérés contre 0,8% pour le NIP. Il est clair que le MIP possède bien des empreintes car il retient mieux notre molécule que le NIP, mais le rendement reste extrêmement faible (figure 43b).

Le troisième solvant porogène testé est le toluène (figure 43c). Les résultats avec ce solvant sont presque identiques pour le MIP et le NIP, le NIP retient même le DHA de façon plus efficace (52% et 71% respectivement). Le toluène n'est donc pas adapté à notre étude.

Le MIP le plus efficace est donc celui à base de chloroforme comme solvant porogène car l'acétonitrile a un rendement très faible et le toluène ne permet pas de créer des empreintes spécifiques.

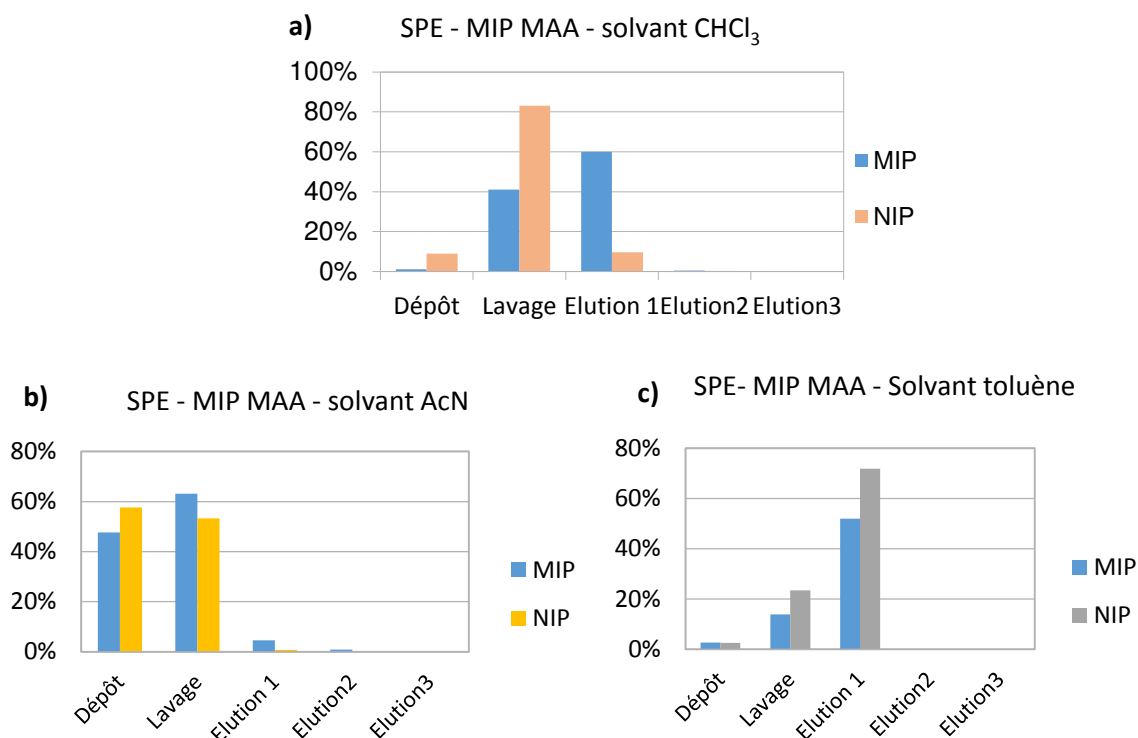


Figure 43. Comparaison de l'efficacité des MIP MAA selon différents solvants porogènes: CHCl_3 , AcN et toluène

2 Choix du solvant SPE

Nous avons effectué des essais en utilisant comme solvant de conditionnement, dépôt et lavage un solvant différent du solvant porogène associé au MIP. Nous avons utilisé de l'acétonitrile comme solvant sur le MIP ayant pour solvant porogène le chloroforme et vice et versa. Le dépôt se fait mal, en effet, avec le lavage nous avons élué une grande quantité du DHA : 96,7% pour le MIP à base d'AcN avec le chloroforme comme solvant SPE et 95,5% pour le MIP à base de chloroforme avec l'AcN comme solvant SPE (figure 44).

Pour un dépôt optimal, il est donc conseillé d'utiliser comme solvant SPE le solvant qui a servi de solvant porogène.

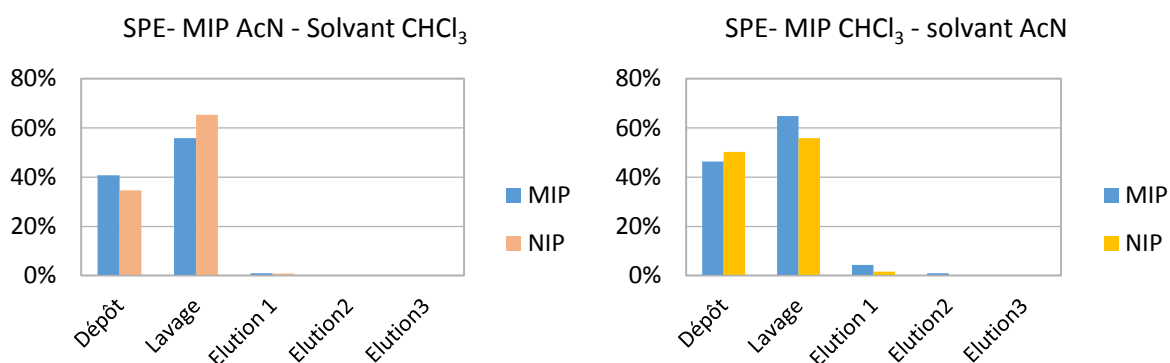


Figure 44. Efficacité des MIP pour un solvant porogène différent du solvant SPE

3 Spécificité du MIP

Nous avons testé notre MIP-CHCl₃ avec un mélange de molécules diterpéniques constitué d'acide 7-oxo-DHA, de DHA et d'acide pimarique.

Les résultats montrent que le MIP retient les acides 7-oxo-DHA et le DHA mais pas l'acide pimarique. Au total 45% du 7-oxo-DHA est retenu contre 15,1% pour le DHA. Ceci peut s'expliquer par la présence du groupement cétonique permettant la création de liaisons hydrogène supplémentaires. Les empreintes prises par l'acide 7-oxo-DHA ne sont ainsi plus libre pour le DHA. C'est un phénomène de compétition pour l'adsorption des composés sur les sites actifs du MIP. En travaillant en concentration plus basse il serait peut-être possible d'améliorer notre rendement d'extraction du DHA car assez de sites actifs seraient libres. Ce MIP semble donc séparer les molécules de type pimaranes et celles de type DHA.

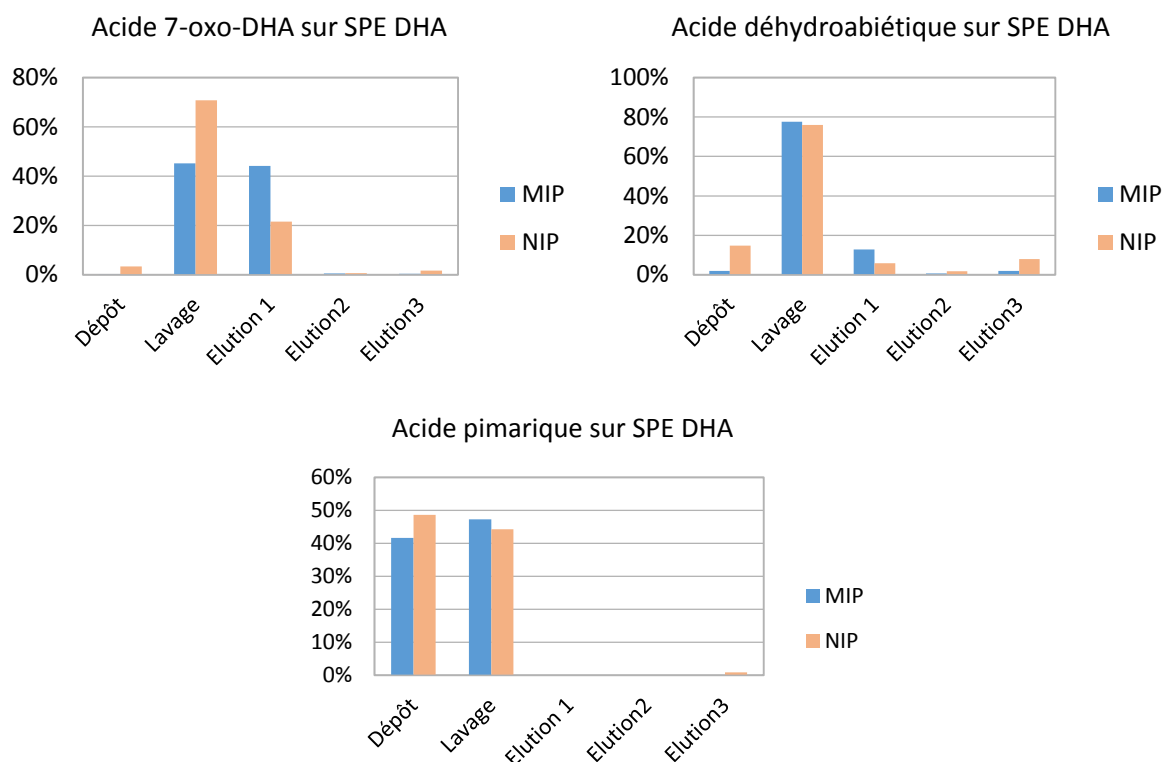


Figure 45. Étude de la spécificité du MIP MAA-CHCl₃ sur un mélange diterpénique

4 Conclusion et perspectives

Cette étude préliminaire de l'application des MIPs aux problématiques de la chimie du patrimoine a donné des résultats encourageants dans le cas de la colophane. L'utilisation du chloroforme comme solvant porogène associé au MAA comme monomère permet de créer des empreintes spécifiques aux dérivés du DHA. Il faudrait cependant développer cette technique afin d'obtenir un meilleur rendement afin de pouvoir travailler sur des faibles quantités de produit sans perdre trop de matière.

Il serait intéressant de travailler sur des MIPs spécifiques aux autres types de molécules présentes dans les diterpènes. De plus, le même travail doit être effectué sur les triterpènes (dammaranes, oléanènes, ursènes...) pour compléter cette étude. Ceci permettrait de séparer les deux types de résines dans le cas d'un mélange et d'améliorer la détection des marqueurs chimiques terpéniques.

III Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

1 Chromatographie en phase gazeuse

Afin d'étudier les différents vernis par CPG/SM il a tout d'abord fallu établir des gradients adaptés à nos différentes conditions. Pour cela le gradient pour les résines utilisé anciennement au laboratoire, le gradient « résines », a été modifié. Tout d'abord il a fallu changer la température maximale de 350 à 330°C pour des raisons de compatibilité du matériel.

Ensuite un gradient spécifique aux résines diterpéniques et un autre spécifique aux résines triterpéniques ont été établis afin d'avoir une meilleure séparation des diterpènes et triterpènes tout en gardant un temps d'analyse minimal.

Puis le gradient résine a légèrement été modifié afin de mieux séparer ces deux types de résines dans le cas de mélanges et obtenir un gradient global. Cependant les vernis à tableaux peuvent également contenir des composés assez peu volatiles comme des cires. Il a donc fallu établir un gradient permettant d'identifier les résines et les cires. Pour cela le gradient global a été repris en ajoutant 20 minutes en isocratique à la température maximale de 330°C et testé avec succès sur une cire.

Gradient CPG	vitesse (°C/min)	T (°C)	Temps maintenu (min)	temps total (min)
Résines		50	2	2
	8	250	0	30,57
	3	350	0	62,57
Résine diterpénique		50	2	2
	8	220	0	23,25
	2	260	0	43,25
	10	330	0	50,25
résine triterpénique		50	2	2
	8	300	0	33,25
	2	330	10	58,25
Global		50	2	2
	7	250	0	30,57
	2,5	330	0	62,57
Global cire		50	2	2
	7	250	0	30,57
	2,5	330	20	82,57

Tableau 7. Gradients CPG développés pour nos analyses

2 Sensibilité

Les vernis prélevés sur les tableaux sont généralement plus complexes que nos expérimentations. Ceci est dû aux conditions du vieillissement naturel qui diffèrent en fonction de l'historique et de la conservation des pièces, ainsi qu'aux polluants apportés par la manipulation de l'œuvre et le prélèvement. De plus, lors du transfert du vernis vers le coton, il est possible de récupérer une partie des couches inférieures. Le mélange récupéré contient ainsi le plus souvent de nombreux interférants

diminuant la sensibilité et pouvant masquer les composés d'intérêt. Afin d'améliorer la limite de détection, nous avons comparé plusieurs techniques.

- (i) Injecter en mode SCAN,
- (ii) Cibler un ion fragment spécifique et le fragmenter en SM/SM, ce qui permet de conserver une certaine quantité d'informations structurales.

Nous avons comparé les rapports signal/bruit, limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) à différentes concentrations allant de 1 à 200 ppm d'un mélange comprenant les molécules suivantes : acide sandaracopimarique, acide isopimarique, β -amyrine, lupénone, acide oléanolique. La LOQ est atteinte lorsque le rapport signal/bruit devient inférieur ou égal à 10 et la LOD lorsque ce rapport est inférieur ou égal à 3. On remarque que les LOD et LOQ sont plus basses lorsqu'un seul ion est observé (figure 46). Ceci dépend de l'ion considéré comme on le voit avec la β -amyrine, l'ion 257 a une LOQ entre 1 et 5 ppm alors que l'ion 203 a une LOQ inférieure à 1ppm. Le spectre de masse habituel n'autorise qu'une LOQ de 10 ppm. La technique SM/SM présente des valeurs de LOD et LOQ entre les deux.

Ces deux méthodes permettent de détecter les molécules à des concentrations plus faibles, même si cela dépend de l'ion choisi, comme on peut le remarquer sur l'exemple de la β -amyrine (figure 46). Le rapport signal/bruit de fond (SN) est plus grand pour la fonction mass range, cette fonction peut donc permettre de mieux détecter les molécules surtout lors d'un mélange. Les expériences en SM/SM n'apportent donc rien en termes de sensibilité mais permettent d'obtenir des informations structurales importantes.

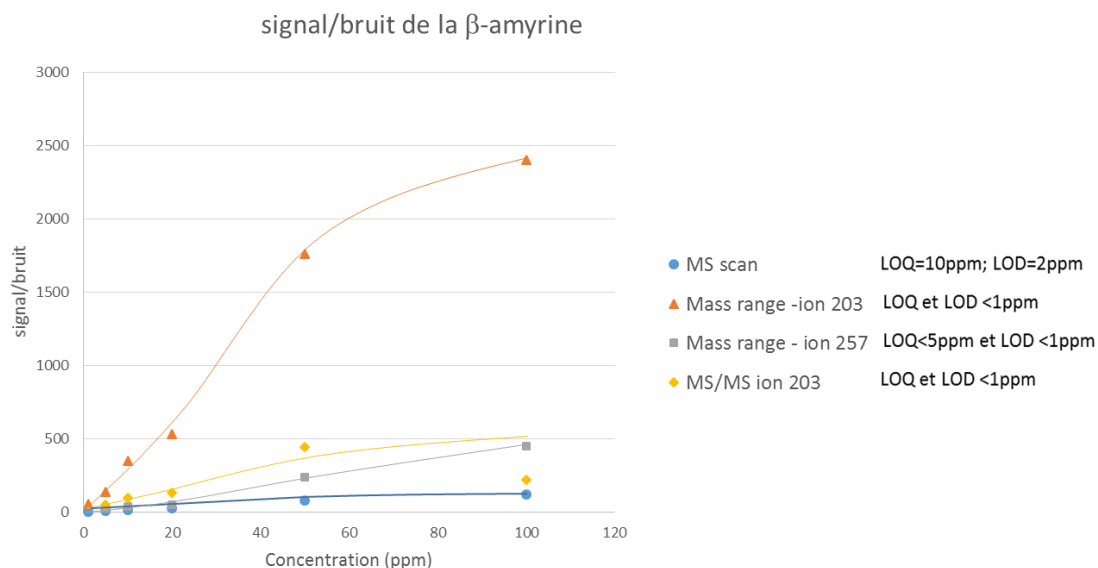


Figure 46. Évolution du rapport signal/bruit de la β -amyrine en fonction de la concentration

3 Impact des paramètres du spectromètre de masse sur la fragmentation des marqueurs chimiques

a Démarche méthodologique

Afin d'identifier au mieux les molécules apparaissant au sein de nos résines/verniss, il est important de connaître le pic moléculaire associé à celles-ci. Cependant, celui-ci n'apparaît pas toujours sur les spectres de masse réalisés avec une trappe ionique réglée avec les paramètres habituels. Nous avons donc recherché des paramètres plus appropriés. Nous avons également étudié l'influence de divers paramètres pour une meilleure compréhension de la fragmentation des molécules. Ceci nous permet de mieux suivre ces réactions en enregistrant les spectres de masse à différentes étapes d'avancement.

Les paramètres testés sont donc les suivants : l'énergie des électrons (eV) permettant la fragmentation au niveau de la source d'ions, la tension aux lentilles (V) traduisant la vitesse d'extraction des électrons de la source et le trap offset correspondant à la tension régissant l'entrée des ions dans la trappe. Il est à noter que l'option « High mass adjust » développée par le constructeur Thermo-Fisher a été testée et n'a pas eu d'effet sur nos molécules.

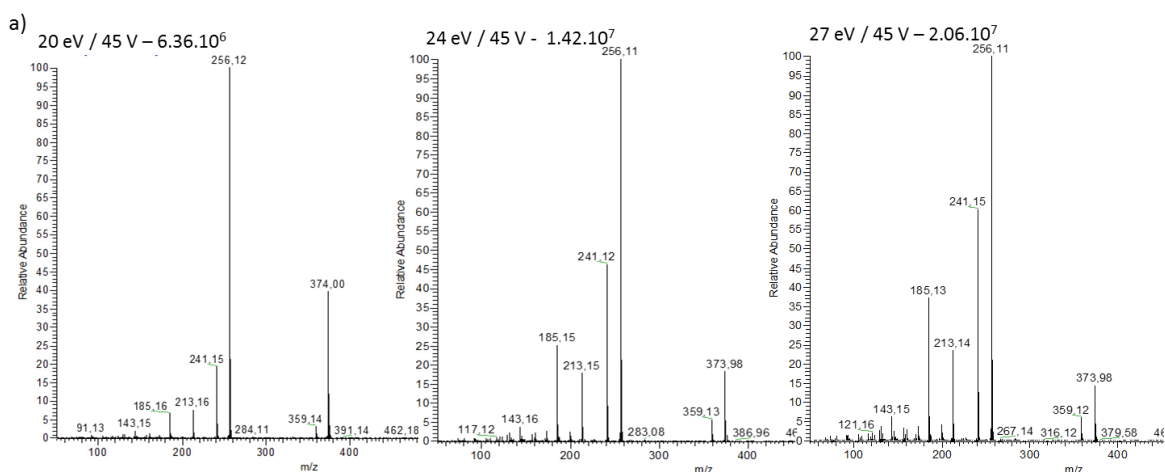
Les tests ont été effectués sur notre vernis alcoolique à la colophane. Nous présenterons l'exemple des résultats de l'acide abiétique dans les parties suivantes. Sur les figures données, les paramètres étudiés sont indiqués dans la partie supérieure gauche ainsi que l'intensité du pic de l'acide abiétique.

b Énergie des électrons (Electronenergy)

Baisser l'énergie des électrons conduit à moins fragmenter la molécule et diminue la quantité d'ions formés dans la source. Ceci engendre donc une perte de signal.

En figure 47a, on observe l'effet de la diminution de l'énergie d'ionisation entre 20 et 27 eV sur la fragmentation de l'acide abiétique. Comme le montre le graphique en figure 47b, lorsque nous atteignons 30 eV nous obtenons un signal très proche du signal obtenu avec les paramètres standards (70 eV). En dessous de 30 eV, plus l'énergie des électrons est basse, plus l'intensité relative du pic moléculaire est grande. Cependant, pour une énergie des électrons trop basse, en dessous de 15 eV, le pic moléculaire de l'acide abiétique baisse drastiquement. L'énergie ne semble pas suffisante pour ioniser convenablement la molécule. À 17 eV, le pic moléculaire est majoritaire, c'est pourquoi cette énergie a été choisie pour la détermination des pics moléculaires.

Ce résultat est observé dans une large majorité des molécules analysées.



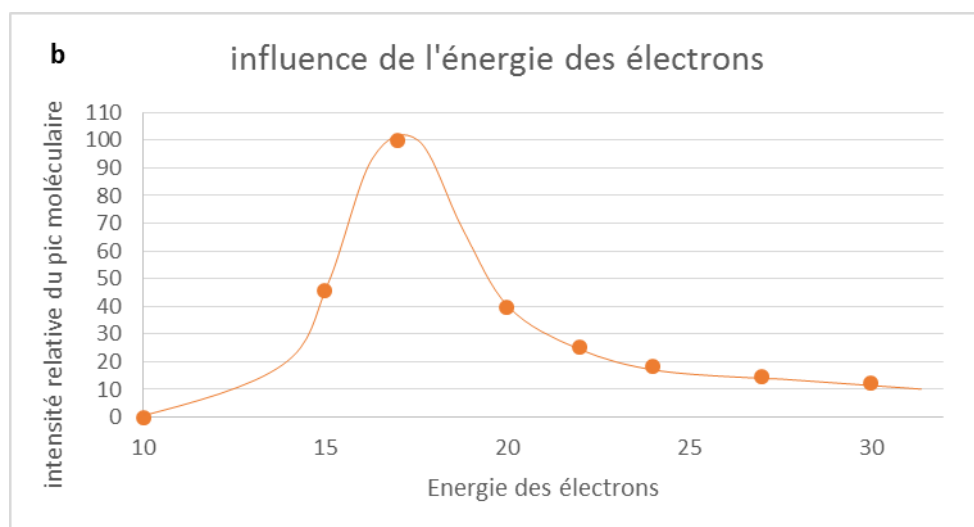


Figure 47. a) Spectres de masse de l'acide abiétique sous différentes énergies électroniques, b) Influence de l'énergie des électrons sur l'intensité du pic moléculaire.

c Tension appliquée aux lentilles (Electronlens)

La variation de la tension appliquée aux lentilles conduit à une modification des conditions d'extraction des ions vers les lentilles. Ceci implique également une modification de l'intensité du pic au niveau du chromatogramme. Afin d'avoir une meilleure intensité du pic moléculaire, nous avons optimisé le rapport entre énergie des électrons et tension aux lentilles.

Nous avons trouvé précédemment que l'énergie des électrons optimale était de 17 eV. D'après la figure 48, on remarque que le couple idéal est établi pour une énergie d'ionisation à 17 eV et une tension aux électrodes de 50 V. C'est à ces valeurs que l'on obtient le meilleur signal pour le pic moléculaire de l'acide abiétique.

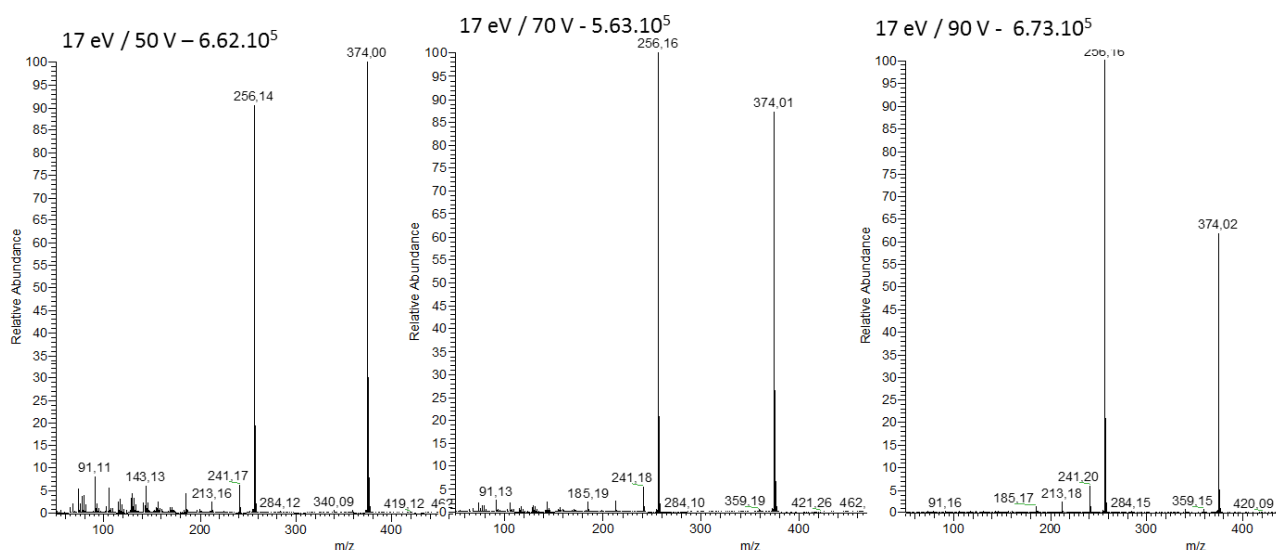


Figure 48. Spectres de masse de l'acide abiétique sous différentes tension au niveau des lentilles.

d Influence du trap offset

Comme on peut le voir en figure 49a, on favorise les fragments de faible m/z pour des offset inférieurs à 5 V. Le pic moléculaire a une intensité de seulement 3% environ, presque non visible pour un offset de 3 V. La figure 49b montre qu'au-dessus de 5 V, l'intensité relative du pic moléculaire à $m/z = 374$ diminue mais que l'aire du pic de l'acide abiétique augmente. Des résultats pertinents ont été trouvés pour un trap offset à 10 V qui permet de conjuguer une bonne vision du pic au niveau du chromatogramme et une intensité relative suffisante du pic moléculaire au niveau du spectre de masse.

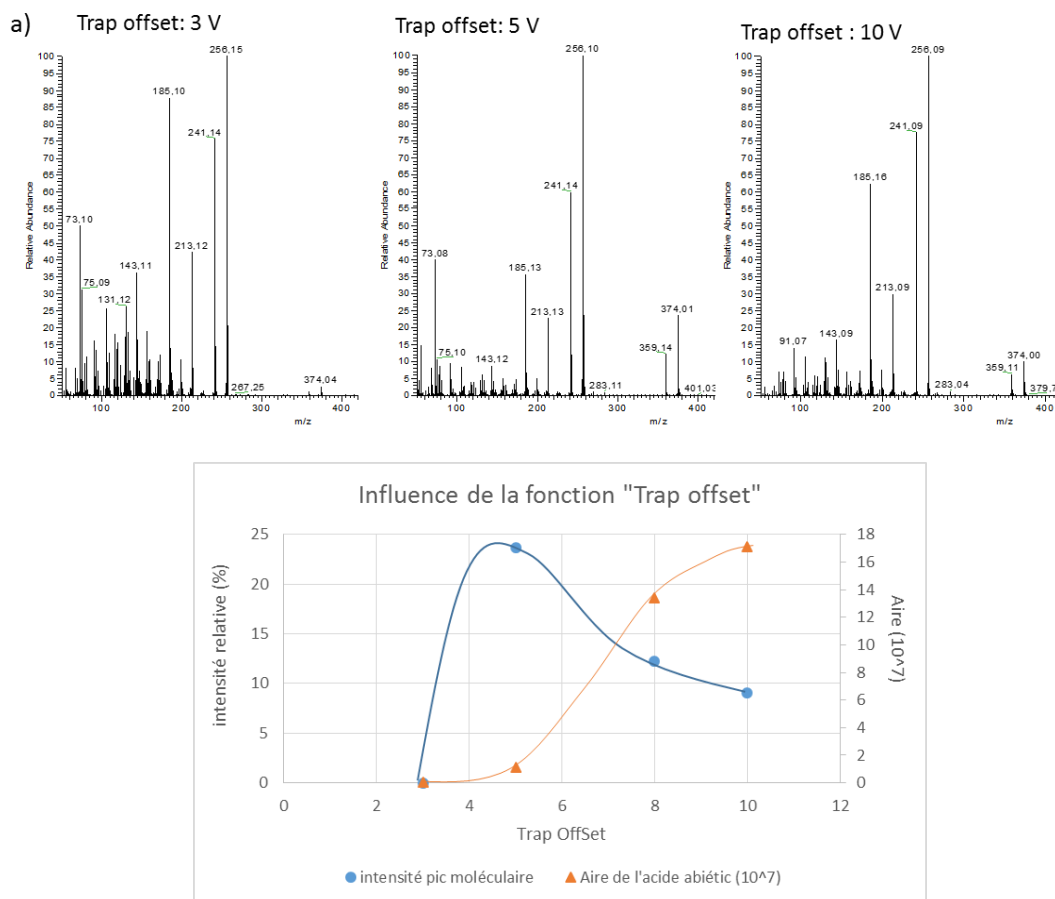


Figure 49. a) Spectres de masse de l'acide abiétique selon trois Offset différents, b) Étude de l'influence de l'option trap offset sur l'intensité relative du pic moléculaire et sur le spectre de masse de l'acide abiétique.

e Conclusion

Les paramètres les plus importants pour limiter les réactions de fragmentation sont donc : l'énergie électronique et la tension aux lentilles.

Afin de mieux voir les pics moléculaires de tous les composés, chaque échantillon a donc finalement été analysé avec :

- (i) les paramètres usuels soit Énergie des électrons 70 eV/ tension de lentille 10 V / high mass ajust 50% / trap offset 10 V.
- (ii) les paramètres définis par les différents tests : un rapport énergie des électrons 17 eV / tension de lentille 50 V. Les gradients utilisés avec le rapport 17 eV/50 V seront annotés « Méthode à 17 eV » dans la suite de cette thèse.

Partie III Étude moléculaire des vernis à la résine diterpénique frais et vieillis

Les compositions chimiques de deux résines diterpéniques ont été analysées après triméthylsilylation et méthylation : la colophane et la sandaraque. Le copal de Manille n'a pas été étudié en CPG-SM car il apparaît moins souvent dans les vernis et que nous étions limités en temps, un choix a donc été fait lors de ces expérimentations. L'identification des molécules a été effectuée par comparaison à des standards, à notre banque de données, à la littérature et une étude poussée des mécanismes de fragmentation développée en partie V. Les structures des diterpènes qui seront évoquées dans cette partie sont données ci-dessous :

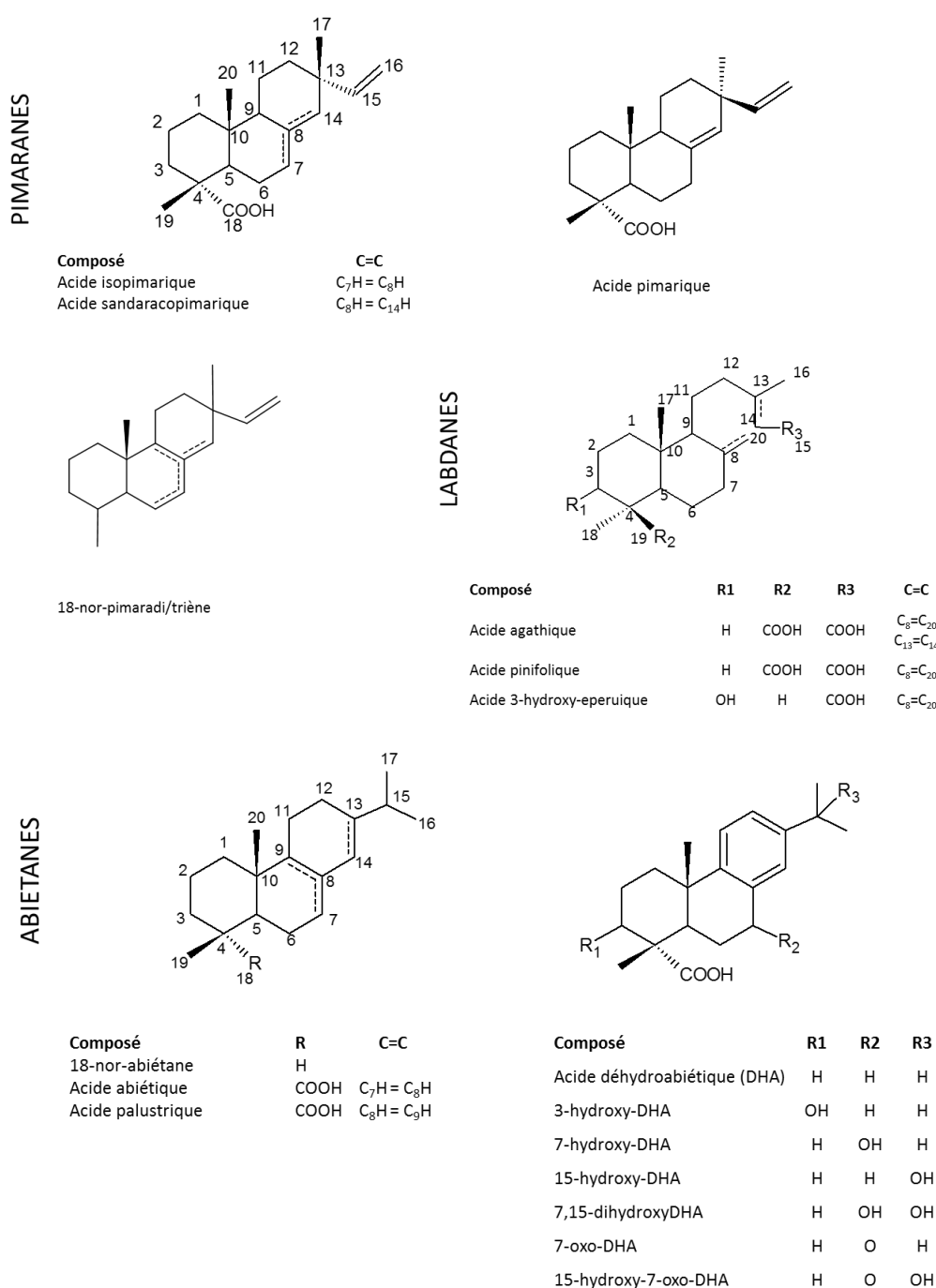


Figure 50. Principaux composés rencontrés dans les résines colophane et sandaraque

I Vernis à base de colophane

De par son bas prix et ses propriétés la colophane a été la résine la plus utilisée dans le domaine artistique. Cette résine permet de réaliser les trois types de vernis : alcoolique, maigre et gras. Sa composition chimique et l'effet des différents solvants dans lesquels elle est mélangée sont donc importants à connaître afin de la caractériser au mieux dans les vernis anciens.

1 Composition moléculaire de la colophane fraîche

a Composition des marqueurs chimiques de la colophane après méthylation et triméthylsilylation

La colophane est principalement composée d'abiétanes et de pimaranes. Sa composition a été déterminée par CPG-SM après triméthylsilylation (TMS) et méthylation. Les composés rencontrés sont donnés dans le tableau 9. Elle se distingue plus particulièrement par la présence d'acide (iso)pimarique, sandaracopimarique, palustrique, abiétique et déhydroabiétique (DHA). Même dans la résine commerciale, dite résine fraîche, des dérivés du DHA sont présents : les acides 3, 7 et 15-hydroxy-DHA, l'acide 7-oxo-DHA ainsi que le déhydro-DHA (DH-DHA) (figures 51 et 52).

La méthylation ne permet pas une aussi bonne distinction des dérivés DHA que la triméthylsilylation (TMS), les dérivés hydroxy-DHA ont une intensité vraiment très faible. De plus, le DHA n'est plus le pic majoritaire, l'acide palustrique et l'acide abiétique ont une intensité relative bien plus importante (figure 52). Le DHA étant le biomarqueur principal de la colophane, il est plus intéressant d'étudier nos vernis par TMS.

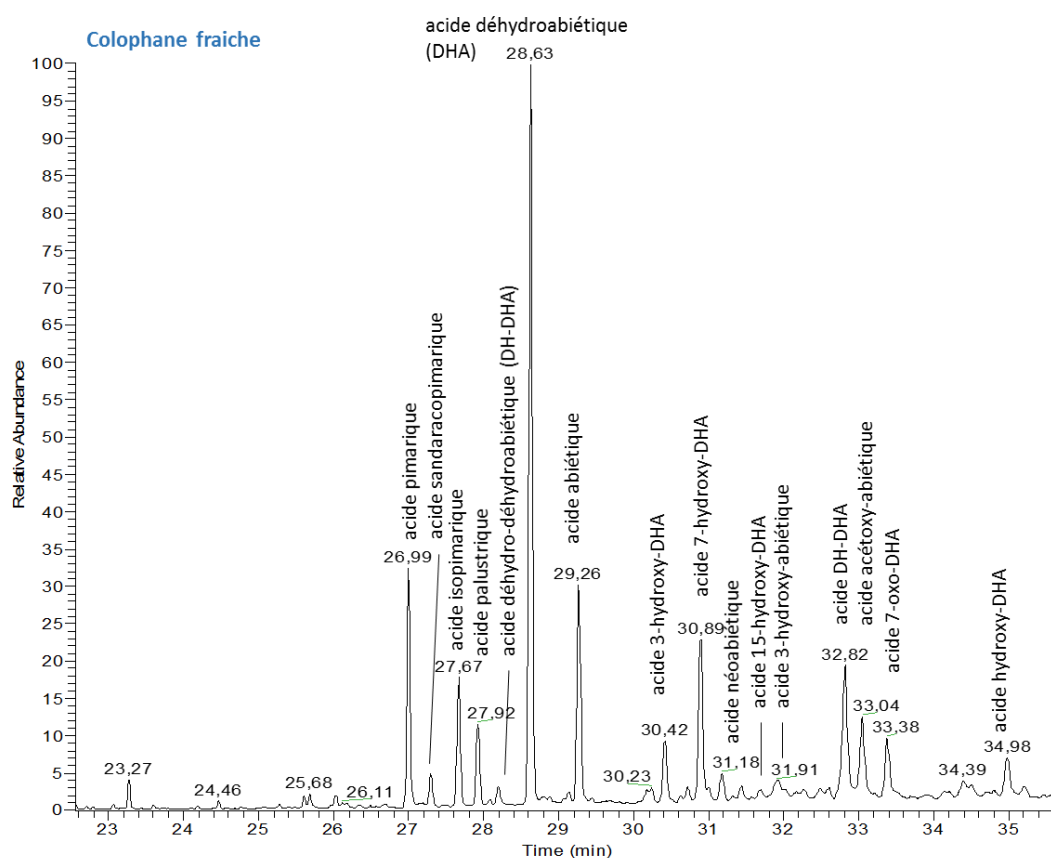


Figure 51. Chromatogramme et identification des composés principaux de la colophane fraîche après triméthylsilylation

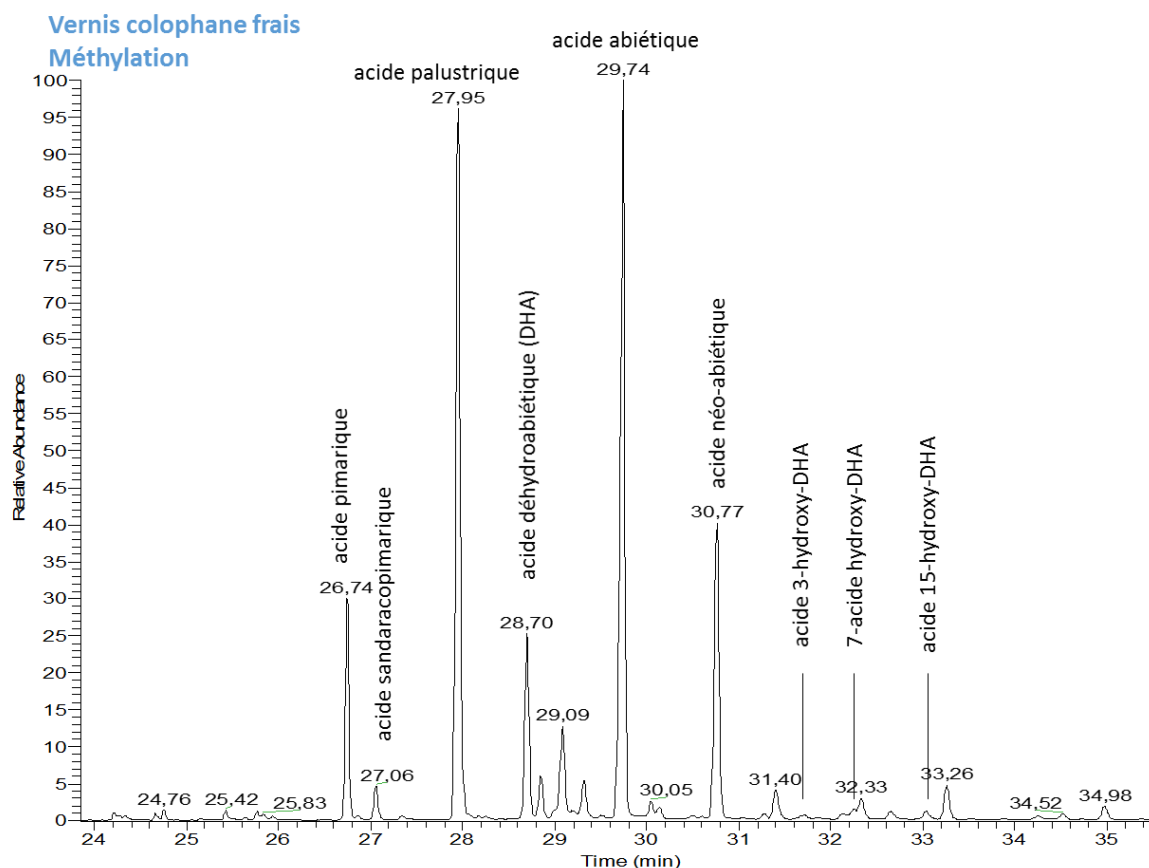


Figure 52. Chromatogramme et identification des composés principaux de la colophane fraîche après méthylation

b Influence du solvant utilisé pour la confection du vernis

Selon le solvant utilisé, les vernis peuvent avoir de fortes différences de compositions moléculaires et de proportions des différents marqueurs chimiques. Étant donné que tout l'éthanol des vernis alcooliques s'évapore, nous considérons que le chromatogramme standard de la résine est celui du vernis alcoolique.

i Marqueurs chimiques des solvants

Nous observons dans les vernis maigres et les vernis gras des molécules caractéristiques des solvants utilisés, soit des sesquiterpènes pour l'essence de térébenthine et des acides gras pour l'huile de lin (tableau 8). De plus, il n'est pas possible de voir les triglycérides (TAG) dans nos conditions expérimentales.

L'huile de lin fraîche a une composition autre que celle observée dans nos vernis frais, avec notamment une plus forte proportion en acide linoléique et α -linoléique. Ces composés, ainsi que bon nombre de composants chimiques de l'huile de lin, se dégradent lors des processus de chauffe et de séchage réalisés lors de la fabrication des vernis. Nous avons néanmoins identifié certains acides gras saturés et insaturés dans le vernis sec final. Les monoglycérides (MAG) ou diglycérides (DAG) ont un poids moléculaire élevé et une intensité de signal assez faible ; leurs signaux sont masqués par celui des molécules diterpéniques.

L'essence de térébenthine est constituée notamment de nombreux sesquiterpènes, molécules de faible poids moléculaire. Les fragmentations de toutes ces molécules sont particulièrement semblables entre elles, il est par conséquent assez difficile de les distinguer.

T _R (min)	Composé	alc	maigre	gras	Mw	Fragmentation
11,07	sesquiterpène		-		136	121, 93, 91, 77
11,18	sesquiterpène		-		226	209, 183, 144, 119, 91, 73
12,45	myrténol		-		224	181, 165, 119, 91 , 73
13,5	sesquiterpène		-		204	189, 161, 133, 119, 105, 91, 77
14,04	sesquiterpène		-		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
14,72	sesquiterpène	x	x		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
14,82	isomère du composé à 14,72min		x		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 78
15,42	sesquiterpène		-		204	189, 161, 147, 105, 93, 91
16,34	cadinène	-	-	-	204	189, 161, 133, 119 , 105, 91, 81
16,65	calamenène		-		202	202, 159 , 144, 131, 115, 91
17,48	sesquiterpène	-	-		202	187, 159, 131, 105, 91, 77
19,9	acide azélaïque			x	332	317, 225, 201, 149, 133, 75
22,96	acide palmitique			x	330	313, 143, 129, 117, 75
25,12	acide linoléique			-	352	337, 262, 129, 95, 81
25,17	acide oléique			x	356	339, 199, 129, 117, 75
25,23	α-linolénique			-	350	335, 149, 129, 108, 95, 79, 75, 73
25,54	acide stéarique			x	358	341, 297, 201, 143, 129, 117, 75

Tableau 8. Composition moléculaire de la résine colophane fraîche (TMS)

ii Influence des solvants utilisés sur la dissolution des marqueurs chimiques de la colophane

Les résines se dissolvent de façon différente selon le solvant utilisé. Il en résulte des différences notables dans les chromatogrammes associés, celles-ci sont présentées en tableau 9 et figure 53.

Le vernis gras ne présente que très peu d'acide abiétique et palustrique et aucun pic correspondant à l'acide néoabiétique. Ces composés seront appelés par la suite « composés abiétiques » afin de simplifier la notation. Le pic majoritaire est, lui, identique à celui du vernis alcoolique : l'acide déhydroabiétique (DHA). Nous en déduisons que l'huile réagit de manière particulière avec les composés abiétiques, conduisant à une plus faible concentration dans la fraction extraite.

Le vernis maigre a une proportion relative en DHA beaucoup moins importante que les autres vernis et ne présente qu'une très faible quantité des dérivés hydroxylés de celui-ci et le 7-oxo-DHA.

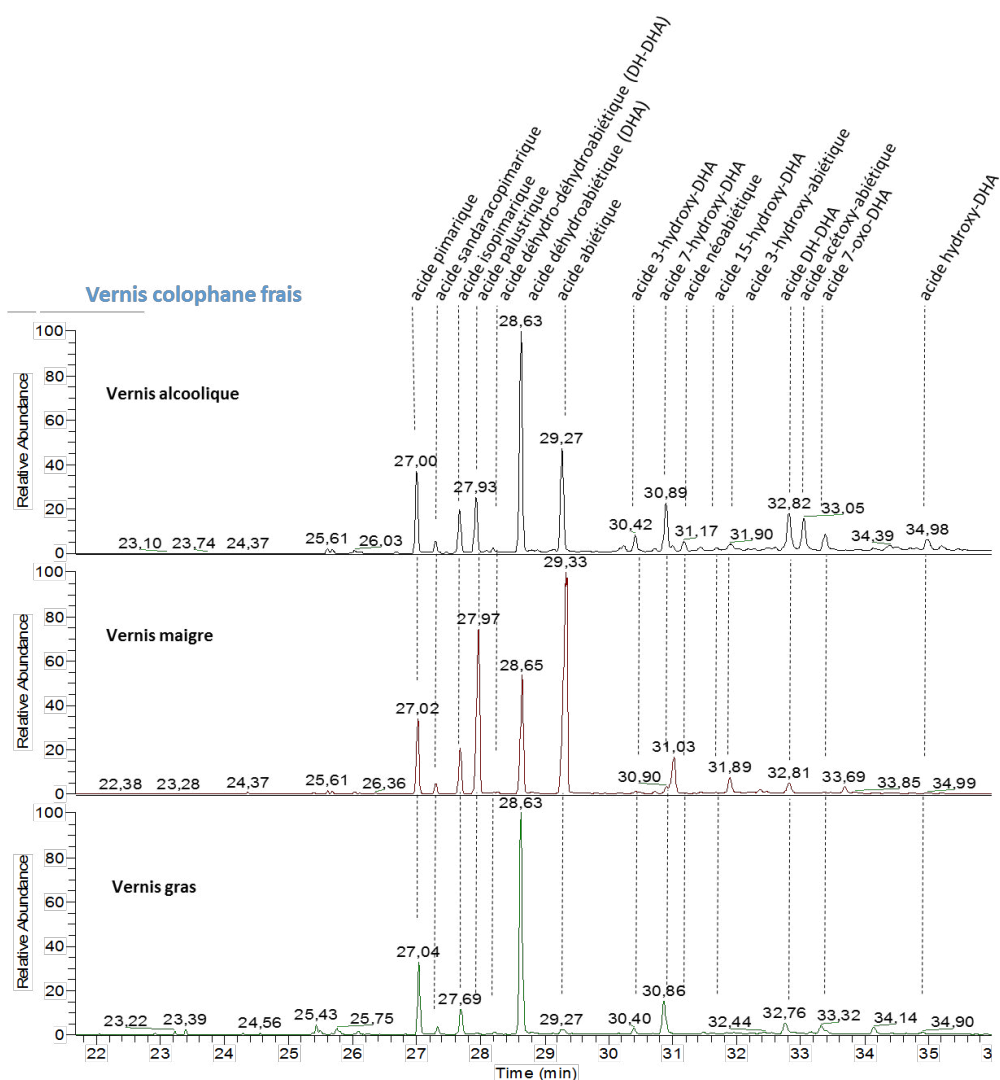


Figure 53. Comparaison des différents types de vernis colophane frais (TMS).

t_R (min)	Mw	Autres pics	Attribution	alcoolique	maigre	gras
27	374	359, 284, 256, 241, 237, 227, 121, 105, 91	acide pimarique	x	x	x
27,3	374	359, 346, 257, 241, 143, 121, 105, 91, 73	acide sandaracopimarique	x	x	x
27,7	374	359, 256, 241, 185, 91	acide isopimarique	x	x	x
27,92	374	359, 241, 185	acide palustrique	x	xx	-
28,2	370	355, 252, 237, 195	acide DH-DHA	-	-	-
28,63	372	357, 249, 239 , 131	acide DHA	xx	xx	xx
29,26	374	256, 241, 213, 189, 143, 91	acide abiétique	x	xx	-
30,42	460	417, 372, 299, 255, 237, 234, 191, 155, 73	acide 3-hydroxy-DHA	x	-	x
30,89	460	445, 417, 299, 252, 237, 211, 191, 155, 73	acide 7-hydroxy-DHA	x	-	x
31,18	374	359, 256, 239, 187, 148, 135, 121, 91, 73	acide néobiétique	x	x	
31,90	362	371, 254, 239, 183	acide 3-hydroxy-abiétique	x	x	
32,49	460	445, 327	acide 15-hydroxy-DHA	-		-
32,82	370	355, 252, 237 , 183, 131	acide DH-DHA	x	x	x
33,05	462	375, 347, 301, 257 , 229, 211, 175	Acide acétoxy-abiétique	x		
33,38	418	386, 372, 327, 285, 268, 253 , 211, 73	acide 7-oxo-DHA	x	-	x
34,98	460	443, 417, 325, 299, 268, 253 , 251, 235, 209, 73	Acide hydroxy-DHA	x		x

Tableau 9. Composition des vernis colophane frais (TMS) _ - : faible intensité, x : intensité moyenne, xx : forte intensité.

c Effet du séchage des vernis

Lors du séchage du vernis maigre, nous apercevons un phénomène curieux mais intéressant à savoir une augmentation de l'intensité relative des composés de type sesquiterpène alors que nous nous attendions à leur évaporation et par conséquent à une forte baisse de leur intensité relative. Ceci est probablement dû à des phénomènes de séchage conduisant à la création de liaisons impliquant exclusivement les diterpènes et les rendant moins solubles, diminuant en conséquence leurs concentrations dans l'extrait analysé. Les sesquiterpènes restent, eux, entièrement dans la fraction acide, on les observe donc à une intensité relative plus importante.

De plus, tout au long du séchage, on observe une variation de l'intensité des principaux pics des diterpènes traduisant la nouvelle organisation moléculaire en phase solide.

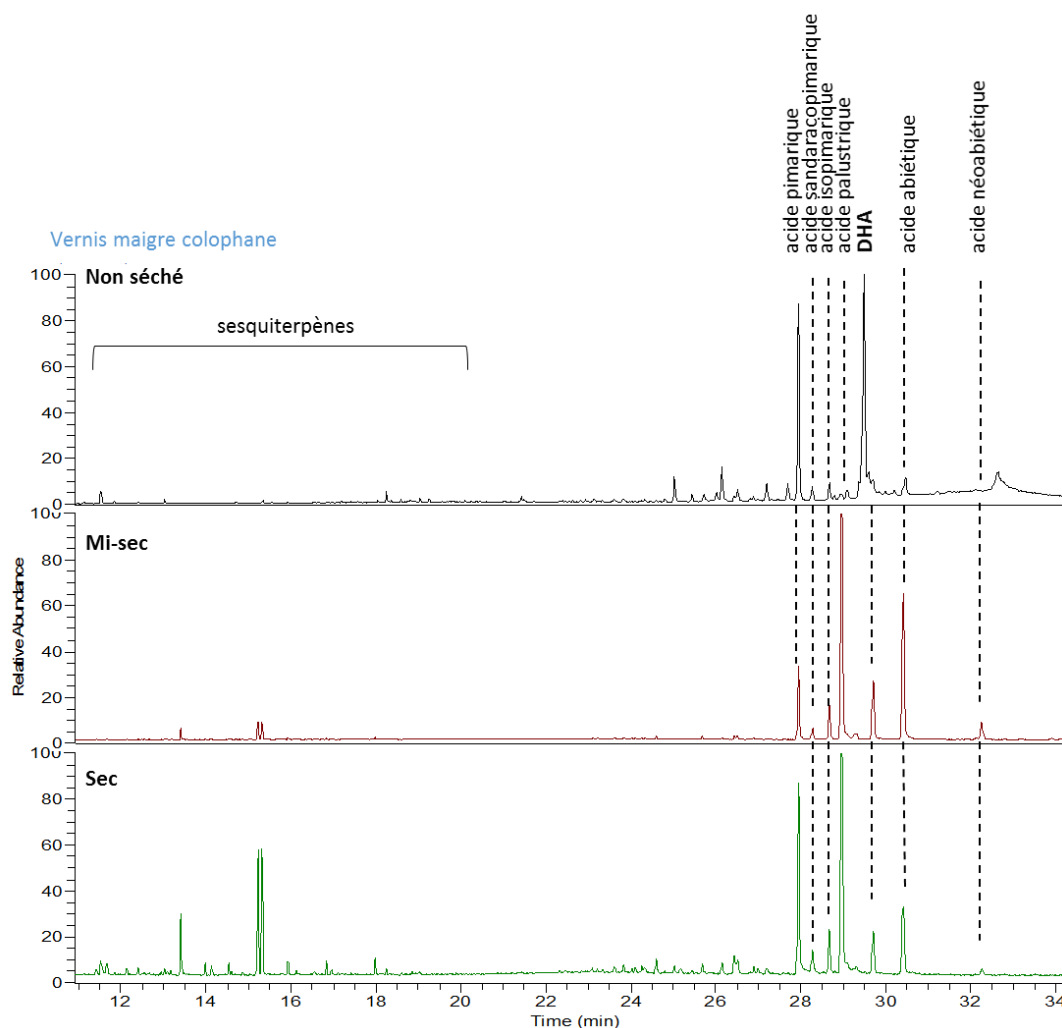


Figure 54. Influence du séchage des vernis sur la signature moléculaire du vernis maigre colophane (TMS)

Pour les vernis gras à la colophane, les conditions analytiques standards ne permettent pas une étude approfondie du phénomène de séchage. Ceci est dû à la coélution et la très faible intensité des pics des marqueurs chimiques des huiles.

2 Impact du vieillissement photochimique

a Marqueurs chimiques de dégradation des solvants

i Identification

Un grand nombre de molécules caractéristiques du solvant utilisé ont pu être détectées dans les différents vernis. Ces molécules sont données en tableau 10. Il est important de mentionner qu'un témoin réalisé sur 300 h à l'abri de la lumière a démontré que les réactions de dégradation non photochimique sont négligeables dans ces conditions de température et de période temporelle.

T _R (min)	Composé	maigre	gras	Mw	Fragmentation
11,07	sesquiterpène	-		136	121, 93, 91, 77
11,18	sesquiterpène	-		226	209, 183, 144, 119, 91, 73
12,45	myrténol	-		224	181, 165, 119, 91 , 73
13,5	sesquiterpène	-		204	189, 161, 133, 119, 105, 91, 77
14,04	sesquiterpène	-		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
14,72	sesquiterpène	x		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
14,82	isomère du composé à 14,72min	x		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 78
15,42	sesquiterpène	-		204	189, 161, 147, 105, 93, 91
16,34	cadinène	-		204	189, 161, 133, 119 , 105, 91, 81
16,65	calamenène	-		202	202, 159 , 144, 131, 115, 91
17,48	sesquiterpène	-		202	187, 159, 131, 105, 91, 77
19,9	acide nonanedioïque (azélaïque)		x	332	317, 225, 201, 149, 133, 75
22,96	acide hexadécanoïque (palmitique)		-	330	313, 143, 129, 117, 75
25,12	acide (9Z,12Z)-octadéca-9,12-diénoïque (linoléïque)		-	352	337, 262, 129, 95, 81
25,17	Acide cis-9-octadécamonoénoïque (oléïque)		x	356	339, 199, 129, 117, 75
25,23	Acide (9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque (α-linolénique)		-	350	335, 149, 129, 108, 95, 79, 75, 73
25,54	Acide octadécanoïque (stéarique)		x	358	341, 297, 201, 143, 129, 117, 75

Tableau 10. Composés provenant du solvant après 300h d'irradiation (TMS)

ii Photodégradation des sesquiterpènes

Lors de la photodégradation, les sesquiterpènes peuvent s'évaporer ou se fragmenter en molécules plus petites indétectables par notre appareil comme montré sur leurs cinétiques de dégradation présentées en figure 55a. Cependant, après 300 h d'irradiation artificielle, les vernis maigres conservent une partie de leur fraction sesquiterpénique. On remarque notamment la présence des isomères à t = 14,72 et 14,82 min dont les spectres de masse à 70 eV sont donnés en figure 55b. Ces molécules semblent ainsi être de bons marqueurs de l'utilisation de l'essence de térébenthine dans un vernis.

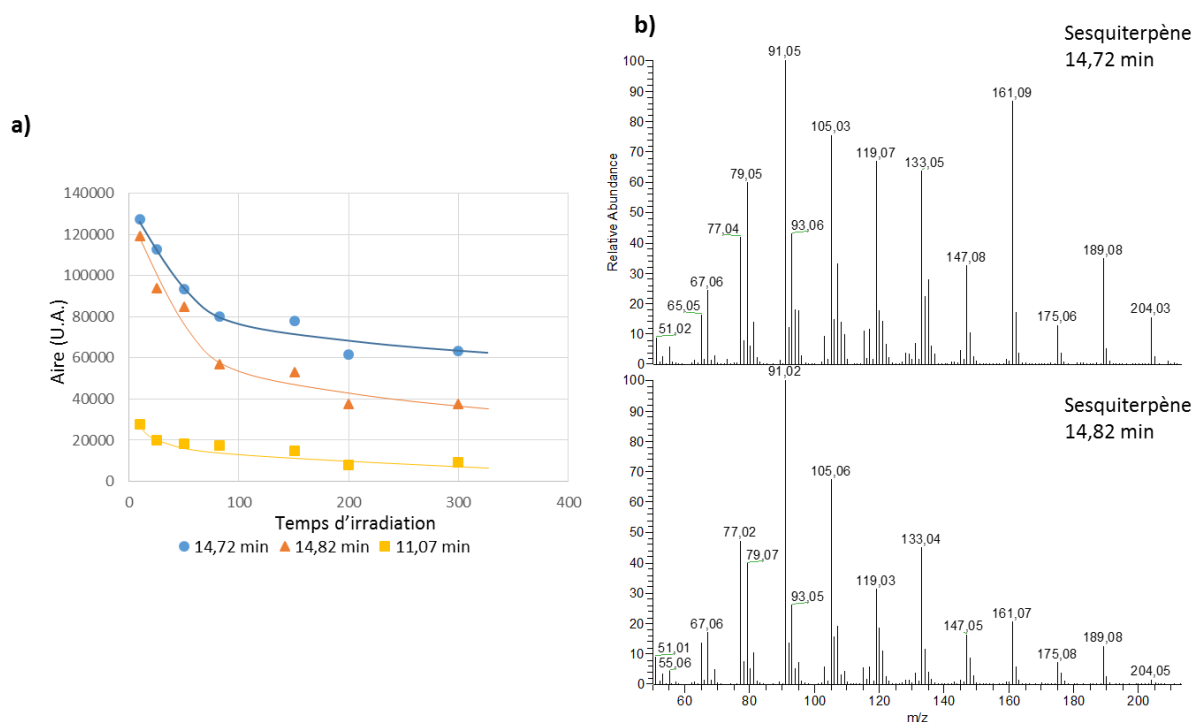


Figure 55. a) Cinétiques de disparition des trois principaux sesquiterpènes du vernis maigre colophane, b) Spectre de masse spécifique aux sesquiterpènes à 14,72 et 14,82 min

iii Photodégradation des huiles

Dégradation des tri, di et monoglycérides

La dégradation des tri, di et monoglycérides est connue et conduit à la formation d'acides gras libres selon le mécanisme donné en figure 56¹²⁵. Nos conditions analytiques ne permettent pas d'étudier les TAG, DAG et MAG.

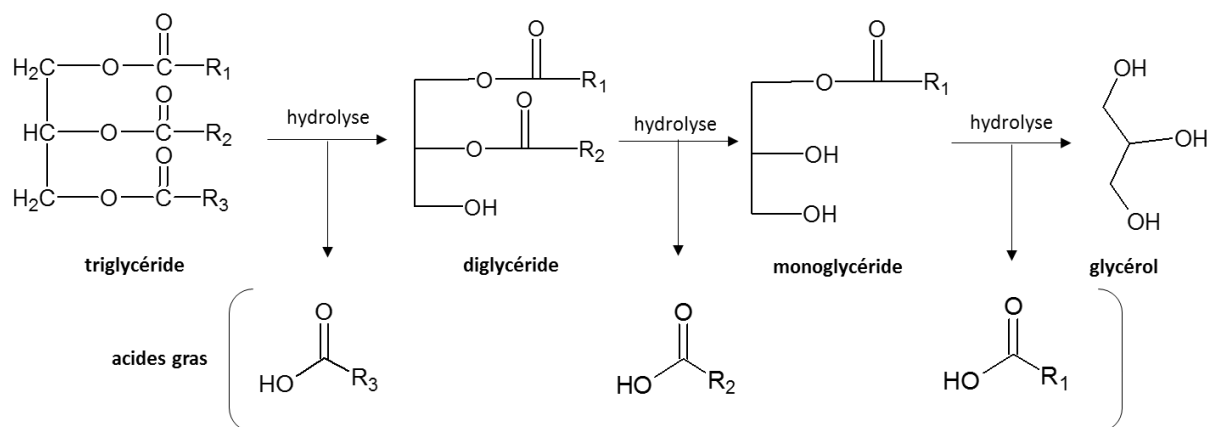


Figure 56. Schéma de mécanisme d'hydrolyse des triglycérides d'après Nawar (1969)¹²⁵

Photodégradation des acides gras insaturés

La composition de l'huile de lin pure est dominée par des TAG contenant majoritairement des esters de l'acide linoléique, linoléique et oléique. Il est donc intéressant d'étudier la cinétique des acides gras libres associés. L'acide oléique notamment se dégrade tout au long de l'irradiation comme montré en figure 57. On note en parallèle l'augmentation de la proportion d'acide azélaïque (nonanedioïque) quelle que soit la source lumineuse utilisée.

Partie III : Étude moléculaire des vernis à la résine diterpénique frais et vieillis

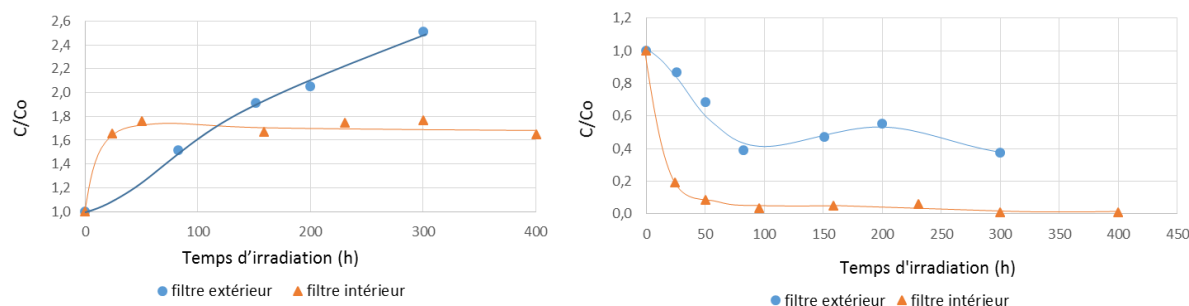


Figure 57. Étude de l'évolution cinétique de l'acide azélaïque et de l'acide oléique lors de l'irradiation selon le filtre utilisé.

Ces deux cinétiques peuvent être expliquées par le mécanisme de dégradation donné en figure 58. En effet, sous l'effet de la lumière, les acides gras insaturés ont tendance à former des radicaux et capter le dioxygène présent dans l'air. L'ouverture au niveau de la double liaison permet alors d'obtenir un peroxyde possédant une chaîne carbonée plus courte et qui, par récupération d'un hydrogène, forme un acide dicarboxylique. Ces mécanismes ont été développés dans la littérature¹²⁵⁻¹²⁷ et permettent d'expliquer en particulier la formation de l'acide azélaïque lors du photo-vieillissement.

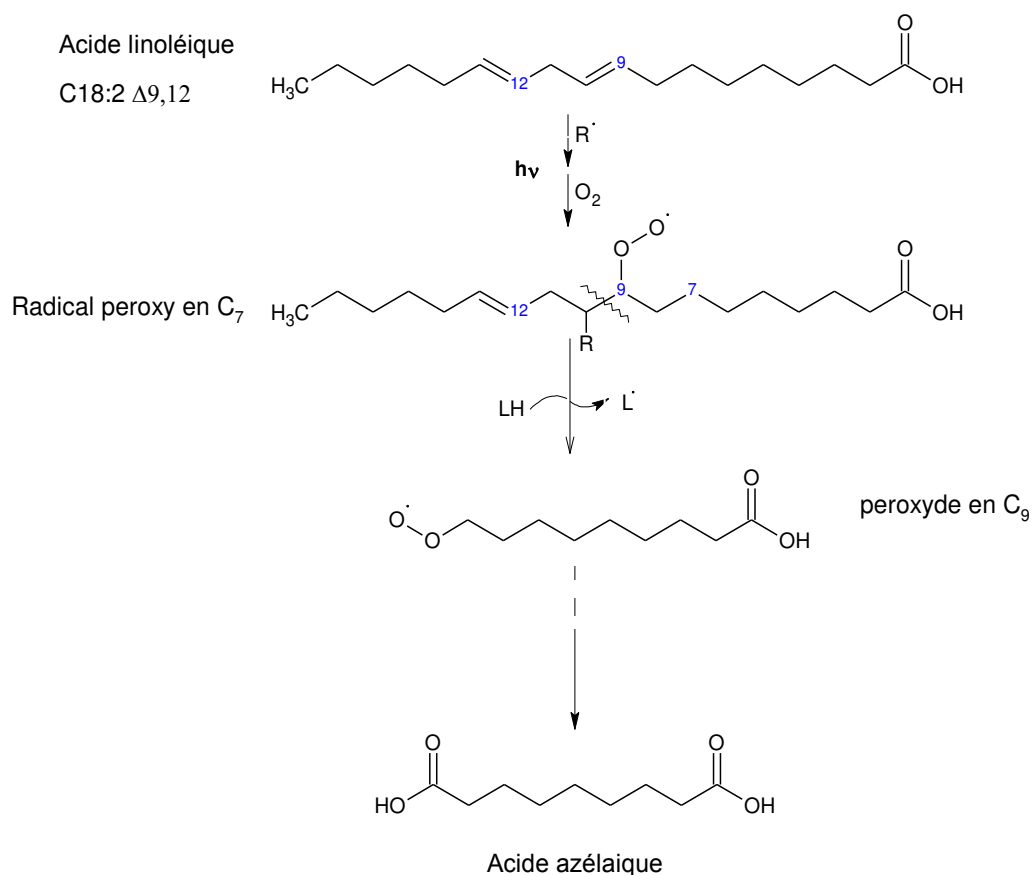


Figure 58. Schéma du mécanisme de formation de l'acide azélaïque par photodégradation de l'acide linoléique.

b Marqueurs chimiques de dégradation de la colophane

i Identification

Les vernis à la colophane ont été analysés après vieillissement photochimique en enceinte d'irradiation Suntest®. Nous avons ainsi pu observer leurs évolutions moléculaires. La composition des vernis vieillis artificiellement est donnée en figure 59 et tableau 11. Les résultats par méthylation sont donnés en annexe 5. La photodégradation peut dépendre de différents facteurs, nous nous sommes intéressés aux effets de la longueur d'onde à laquelle les échantillons ont été soumis et à ceux du médium utilisé lors de la fabrication du vernis dans le cas de la colophane.

À première vue, nos vernis irradiés 300 h sont très semblables à nos vernis frais. Néanmoins, nous observons avec le vieillissement l'apparition de nombreux composés nor-pimaranes et nor-abietanes, de l'acide hydroxypalustrique, un nouveau déhydro-DHA et des dérivés hydroxylés. En même temps la proportion de DHA a fortement augmenté pour le vernis alcoolique. Dans les vernis maigre et alcoolique, le taux d'acide palustrique a grandement baissé mais le vernis maigre ne présente toujours pas d'acide hydroxy-DHA ou en très faible quantité, comme si sa dégradation était plus lente que celle des autres vernis. Le vernis gras ne présente pas certains composés nor-abietanes ceci est lié à l'absence des composés abiétiques dans le vernis frais.

Un échantillon de vernis alcoolique ayant subi une irradiation de 800 h (soit une équivalence de presque cent ans en musée) a aussi été analysé, son chromatogramme est quasi identique à celui après 300 h d'irradiation, la composition semble ne presque plus varier après 300h d'irradiation, ou très lentement.

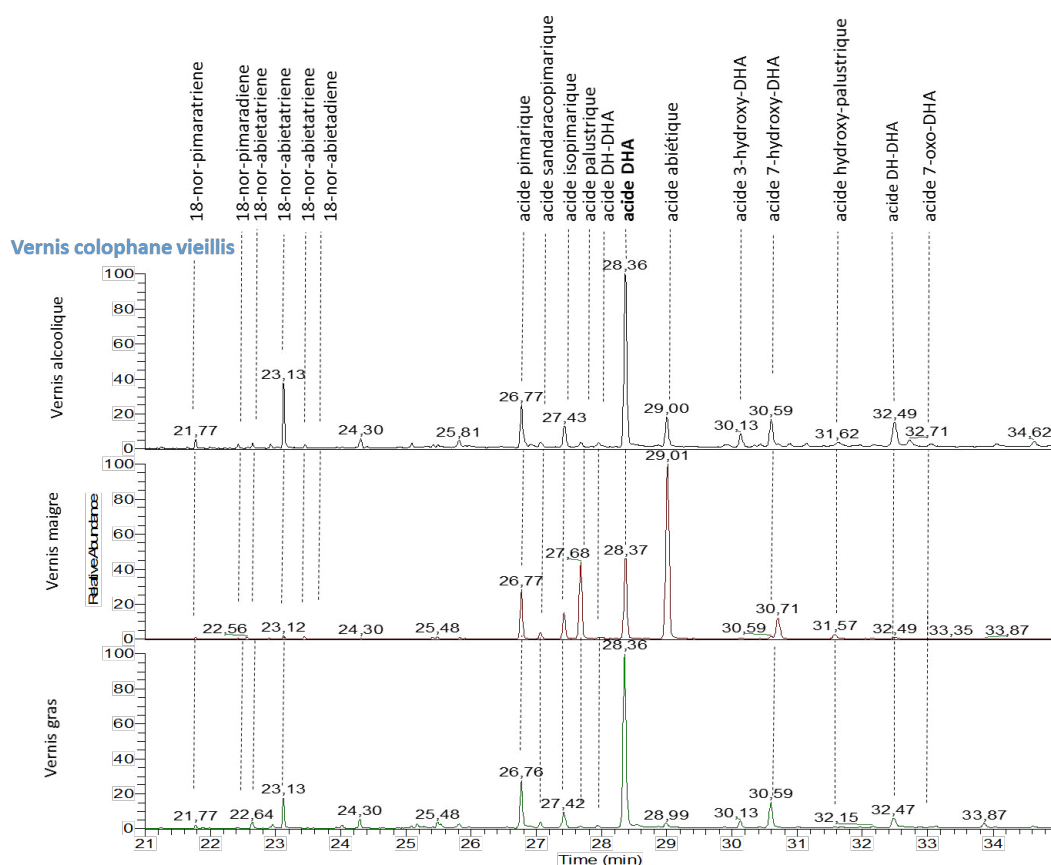


Figure 59. Chromatogrammes et attribution des principaux pics des vernis colophane après 300 h d'irradiation (équivalent 38 années musée) (TMS)

t _R (min)	Mw	Autres pics	Attribution	alcoolique	maigre	gras
21,25	258	243, 261, 133, 105, 91	18-nor-pimaradiène	-	-	-
21,65	256	241, 213, 145, 91, 75	18-nor-pimaratriène	-	-	-
21,77	258	243, 229, 161, 147, 105, 91	18-nor-pimaradiène	x	-	x
21,87	258	243, 229, 187, 133, 119, 105, 91	18-nor-pimaradiène	-	-	-
22	258	243, 229, 187, 147, 133, 105, 91	18-nor-sandaracopimaradiène	-	-	-
22,43	258	243, 229, 187, 133, 119, 105, 91	18-nor-isopimaradiène	-	x	-
22,57	258	243, 187, 161, 105	18-nor-palustadiène	-	x	-
22,65	256	241, 213, 185, 159, 143, 117, 91	18-nor-abiétatriène	x	-	x
22,92	254	239, 183, 157, 141, 91	18-nor-abiéta-6,8,11,13-quadiène	-	-	-
23,13	256	241, 185, 159, 143, 117, 91	18-nor-DHA	x	x	x
23,29	256	241, 185, 159, 143, 117, 91	18-nor-abiétadiène		-	
23,46	258	258, 243, 215 , 187, 133, 91	18-nor-néoabiétadiène	-	-	
24,02	344	301, 256, 241,234, 197, 191, 141	hydroxy-18-nor-abiétatriène	-	-	x
24,3	344	301, 256, 241,234, 197, 191, 141	hydroxy-18-nor-abiétatriène	x	x	x
30,43	370	355, 252, 237, 195	acide DH-DHA	x		-
31,57	462	372, 357, 254 , 239, 211, 197, 183	acide hydroxy-palustrique	x	x	x
32,49	370	370, 355, 255 , 237, 183, 131	acide DH-DHA	x	x	x

Tableau 11. Listes des molécules se formant dans les vernis à la colophane soumis à 300 h d'irradiation (TMS)

ii Photodégradation des composés pimaranes

Mécanismes et cinétiques

Les cinétiques de nos composés pimariques montrent une cinétique en deux temps marquée notamment par une forte dégradation des composés pimaranes pendant les 150 premières heures d'irradiation, comme indiqué en figure 60. En parallèle, nous observons une augmentation constante des teneurs en composés de type nor-pimara-diène et -triène. Il est important de noter qu'il s'agit des seuls photoproduits présentant un squelette pimarané retrouvé dans les vernis. Après 150 h d'irradiation, les concentrations des pimaranes natifs augmentent. Une hypothèse envisageable est la photolyse des liaisons formées par les diterpènes lors du passage en phase solide (cf I.1.c.) conduisant à un changement dans la solubilité de ces composés et une concentration plus importante dans les échantillons analysés.

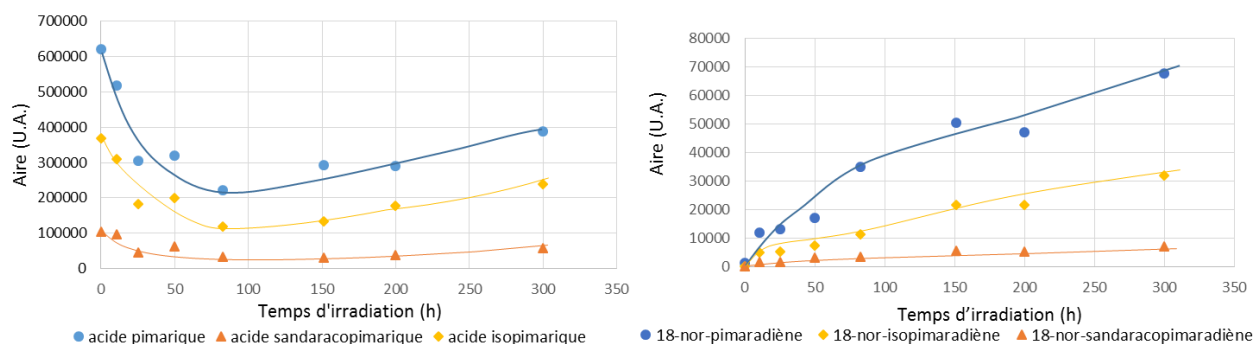


Figure 60. Cinétiques de dégradation des composés pimaranes et apparition des nor-pimaranes correspondants dans le vernis alcoolique à base de colophane

Au cours de l'irradiation de la colophane, deux voies de dégradation photochimique des pimaranes sont donc possibles :

- (i) des photo-isomérisations conduisant à la dégradation d'un composé pimarane en un autre comme indiqué en figure 61. Ce type de transformation a notamment été mis en évidence sur la dégradation de l'acide sandaracopimarique en acide isopimarique^{27,128}.

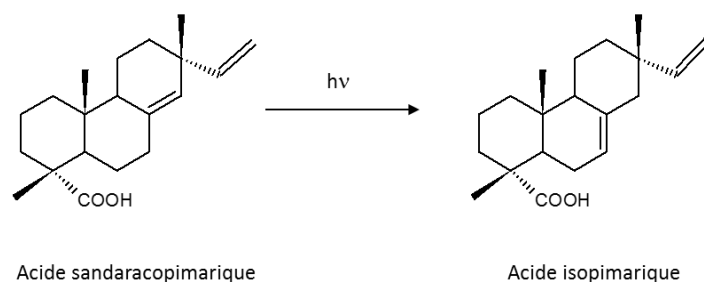


Figure 61. Photo-isomérisation de l'acide sandaracopimarique en acide isopimarique

- (ii) un clivage du groupement carboxyle en C₁₈ conduisant à la formation de composés nor-pimarane comme présentée en figure 62.

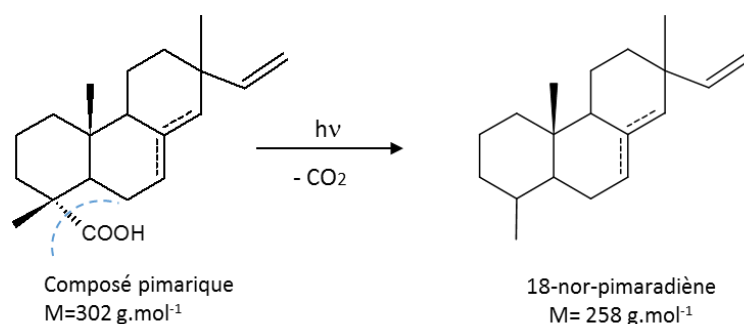


Figure 62. Mécanisme de formation des nor-pimaradiènes à partir des composés pimariques.

Influence du solvant

Tout d'abord, les vernis maigres présentent une étonnante stabilité des composés pimaranes, comme montré en figure 63. On observe que peu de variations sur les 300 h d'irradiation en enceinte Suntest.

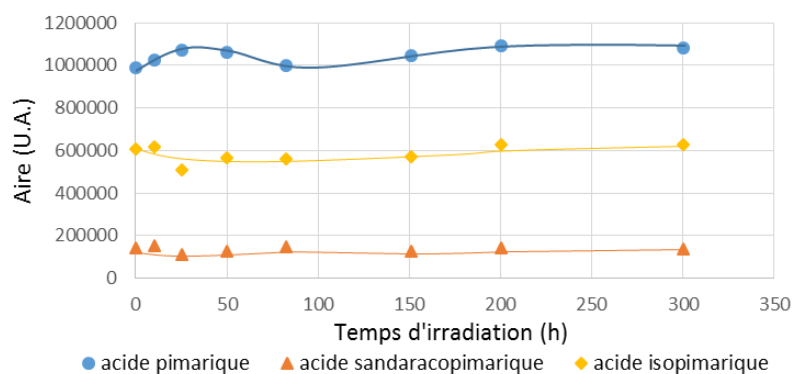


Figure 63. Évolution cinétique des pimaranes de la colophane pour un vernis maigre

Toutefois, les composés de type nor-pimarane apparaissent dans tous les vernis quel que soit le solvant utilisé. Ils présentent tous des cinétiques de formation plus rapides dans les vernis alcooliques, puis dans les vernis maigres et enfin dans les vernis gras, comme montré pour le nor-sandaracopimaradiène en figure 64. Les autres composés à structure nor-pimarane étudiés nous donnent des résultats similaires à ceux présentés du nor-sandaracopimaradiène.

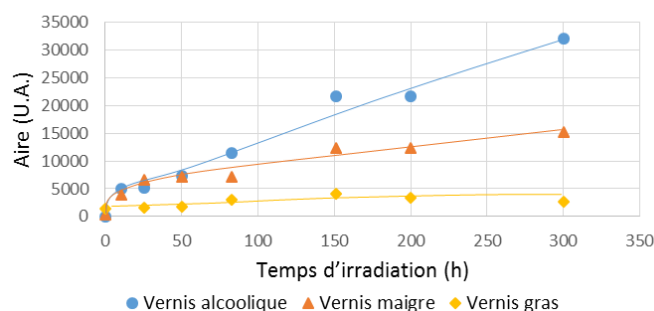


Figure 64. Évolution des cinétiques du nor-sandaracopimaradiène lors de l'irradiation selon le type de vernis

Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Les irradiations conduites avec les filtres intérieur et extérieur n'ont aucune influence sur la disparition et l'apparition des composés type pimarane.

iii Photodégradation des composés abiétanes

Cinétiques et mécanismes

Comme présenté en figure 65, les composés abiétiques (acides palustrique, abiétique et néo-abiétique) se dégradent fortement dans les 100 premières heures d'irradiation. On observe notamment l'apparition de l'acide déhydroabiétique (DHA) et de composés 18-nor-abiétadiène. On retrouve également des traces d'acide hydroxy-palustrique provenant de l'oxydation de l'acide palustrique.

Les acides abiétique, palustrique présentent des cinétiques de dégradation conduisant à une perte de 75 à 90% de l'intensité initiale des pics. L'intensité de l'acide abiétique augmente faiblement après 100 h d'irradiation, probablement pour des raisons analogues aux pimaranes.

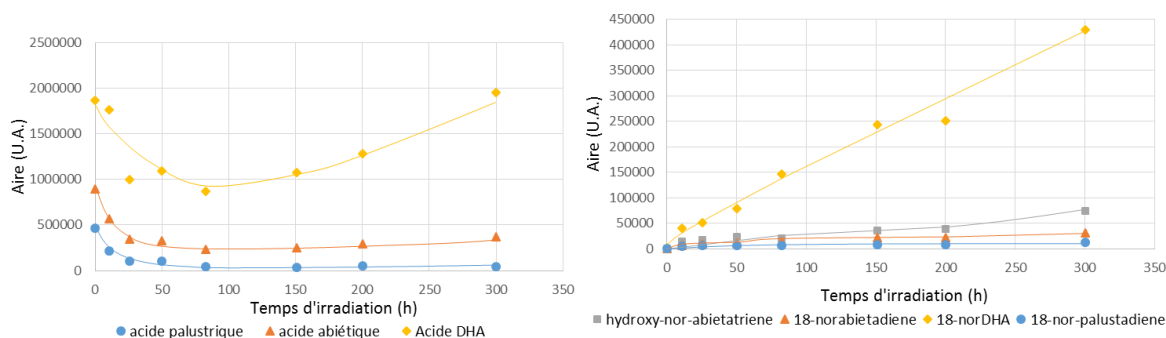


Figure 65. Évolution cinétique lors de l'irradiation des composés abiétiques principaux et du DHA ainsi que de leurs dérivés 18-nor.

Au cours de l'irradiation de la colophane, deux voies de dégradation photochimique des abiétanes sont donc possibles :

- (i) un clivage du groupement carboxyle en C₁₈ conduisant à la formation de composés nor-abiétane comme présentée en figure 66.

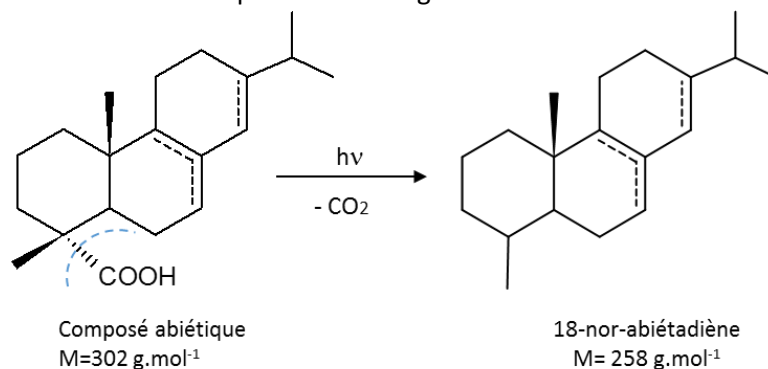


Figure 66. Mécanisme de formation des nor-abiétadiènes à partir des composés abiétiques.

- (ii) différentes photo-isomérisations conduisant à la formation majoritairement de l'acide abiétique, pouvant former, après deshydrogénation, de l'acide déhydroabiétique comme présentée en figure 67.

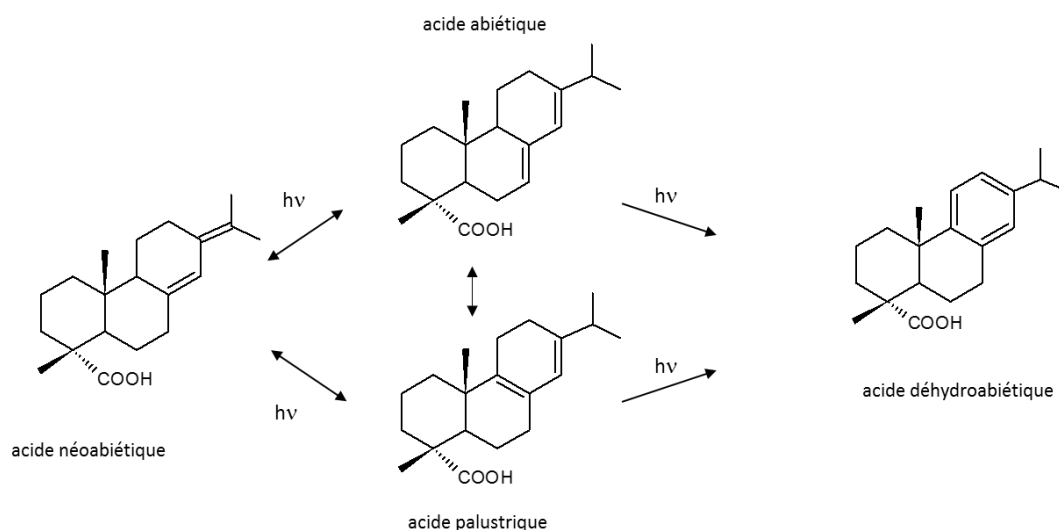


Figure 67. Formation du DHA à partir des composés abiétiques

Influence du solvant

Comme précédemment, nous remarquons que les composés abiétiques n'évoluent presque pas en 300 h d'irradiation dans les vernis maigres. Dans les vernis gras, leur teneur est trop faible pour pouvoir les quantifier de façon fiable. De plus, la faible quantité d'acide abiétique et palustrique et l'absence totale d'acide néoabiétique dans le vernis frais sont à l'origine de l'absence de différents nor-abiétadiènes dans ces vernis vieillis.

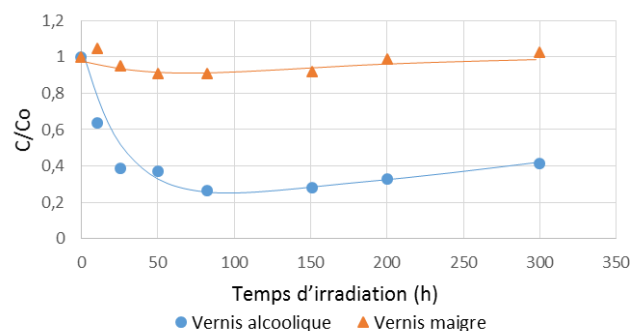


Figure 68. Évolution cinétique de l'acide abiétique lors de l'irradiation, selon le type de vernis

La cinétique de l'acide déhydroabiétique est fortement influencée par le solvant choisi (figure 69). Dans le cas de vernis alcooliques, on observe une baisse de la concentration suivie d'une forte hausse probablement due à la transformation en DHA de l'acide abiétique. Cependant, cette hausse est très faible voire absente dans le cas du vernis gras, celui-ci ne contenant initialement qu'une teneur faible en abiétadiènes. Le vernis maigre semble lui, être moins sensible aux processus de photodégradation.

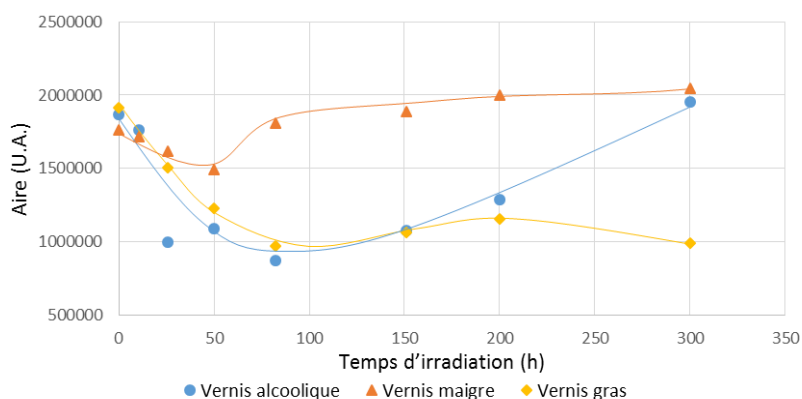


Figure 69. Comparaison des cinétiques du DHA lors de l'irradiation selon le type de solvant.

Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Le filtre intérieur ralentit la photodégradation du DHA comme indiqué sur les cinétiques présentées figure 70. Alors que la concentration en DHA présente un minimum après 100 h d'irradiation avec le filtre « extérieur », il semble être atteint au bout de 300 h avec un filtre « intérieur ».

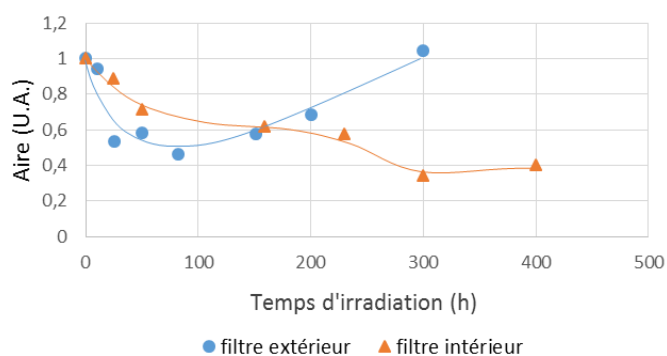


Figure 70. Comparaison des cinétiques de dégradation de l'acide DHA selon le type d'irradiation.

iv Photodégradation de l'acide déhydroabiétique

Mécanismes et cinétiques

Le DHA se dégrade en de nombreux dérivés hydroxylés. Ces dérivés ont des cinétiques assez similaires : tout d'abord une baisse en concentration pendant les 100 premières heures puis une nouvelle augmentation. La teneur en acide 7-oxo-DHA baisse quant à elle de 82% après 300 h d'irradiation. La perte de ces différents composés provient des transformations photochimiques qu'ils peuvent subir. Le DHA peut former des dérivés hydroxylés et dérivés cétoniques par oxydation (figure 72). Des formes plus oxydées sont retrouvées dans les vernis à tableaux que nous avons étudiés (cf. Partie VI) mais le temps d'irradiation ou les conditions n'ont pas permis d'obtenir ces dérivés. On observe par contre très clairement l'apparition du nor-DHA comme vu précédemment figure 65 et ce quel que soit le type de vernis utilisé. Cependant, on note que la formation de ce composé est bien plus importante pour les vernis alcooliques (figure 71b).

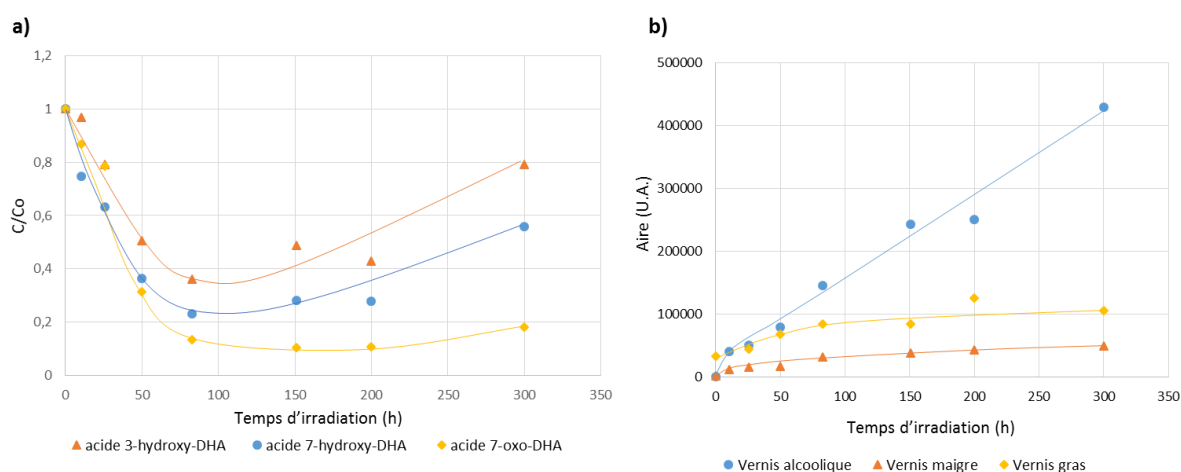


Figure 71. a) Cinétique des dérivés oxydés du DHA pendant les 300 h d'irradiation b) Évolution cinétique du 18-nor-DHA selon le type de vernis.

Au cours de l'irradiation de la colophane, deux voies de dégradation photochimiques de l'acide déhydroabiétique sont donc possibles :

- (i) un clivage du groupement carboxyle en C₁₈ conduisant à la formation de composés nor-abiétane comme présentée en figure 72.
- (ii) différentes photo-oxydations conduisant à la formation de dérivés hydroxylés et cétoniques, pouvant se former comme présenté ci-dessous.

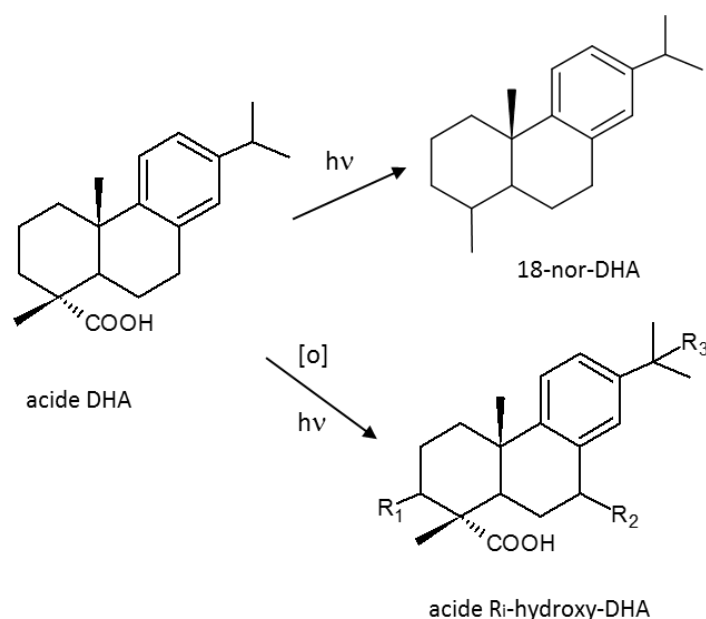


Figure 72. Mécanismes de dégradation de l'acide déhydroabiétique.

c Conclusion

La résine colophane est composée principalement de composés abiétiques, déhydroabiétiques et pimariques. Ceux-ci peuvent subir différents types de dégradation lors du photovieillissement artificiel :

- Un clivage de la fonction carboxyle donnant lieu à de nombreux dérivés nor-pimaradi/triène, et nor-abietadi/triène.
- Une déshydrogénation des composés abiétiques donnant du DHA
- Une oxydation donnant lieu en particulier à des dérivés hydroxylés du DHA et de l'acide palustrique.

Le type de solvant utilisé engendre une différence de composition dans le cas de l'huile, où les composés abiétiques sont en très faible quantité ce qui se répercute sur la formation du DHA par la suite. Dans le cas de l'essence de térébenthine, le vernis formé semble plus stable et sa cinétique de dégradation est beaucoup plus lente. Ceci est en accord avec les observations des artistes et restaurateurs qui ont abandonné les vernis alcooliques au profit des vernis maigres.

L'utilisation d'une vitre pour protéger l'œuvre (filtre intérieur) n'a aucune influence sur la formation des composés type nor-abietanes et nor-pimaranes. Par contre, on observe un ralentissement de la dégradation du DHA et de ses dérivés.

On remarque la disparition au cours de l'irradiation de l'acide 7-oxo-DHA, or ce composé est fortement présent dans nos vernis anciens à la colophane (cf. Partie VI). Sa voie de formation n'est donc pas photochimique. Son apparition est certainement liée à une dégradation thermique, naturelle ou une biodégradation. En effet certains champignons et bactéries aident à la formation de ce composé ¹²⁹.

II Vernis à base de sandaraque

1 Composition chimique des vernis frais

Comme précédemment mentionné, seul le vernis alcoolique a pu être réalisé à partir de la sandaraque. Nous l'avons étudié par CPG-SM après triméthylsilylation et méthylation (figure 73 et 74) et identifié les différents composés majoritaires (tableau 12).

La fraction extractible de la sandaraque est composée de nombreux pimaranes tels que les acides sandaracopimarique, hydroxypimarique et le 12-acétoxy-sandaracopimarique. Elle est aussi composée de labdanes comme l'acide 3-hydroxy-eperuique, l'acide pinifolique, et les acides (iso)agathiques. Des phénols, tels le sugiol et le ferruginol, ont également pu être identifiés.

La méthylation permet également d'identifier les acides cis- et trans-communiqué. Ce dernier est même le pic majoritaire sur le chromatogramme méthylé alors qu'il n'est pas visible en TMS. Cependant, on n'aperçoit pas l'acide 3-hydroxy-eperuique. Il est donc particulièrement intéressant dans le cas de cette résine d'utiliser les deux techniques de dérivation.

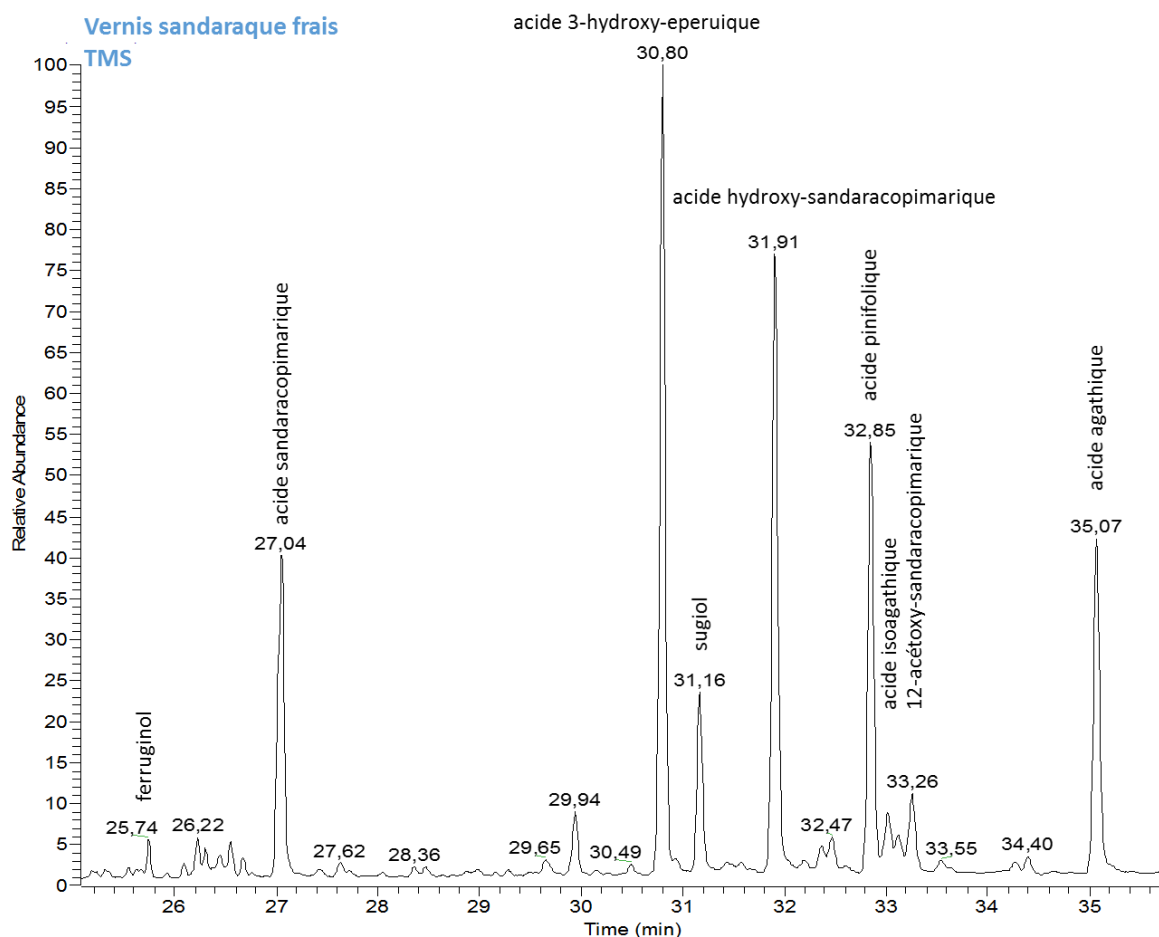


Figure 73. Chromatogramme et identification des principaux composés de la sandaraque fraîche après triméthylsilylation

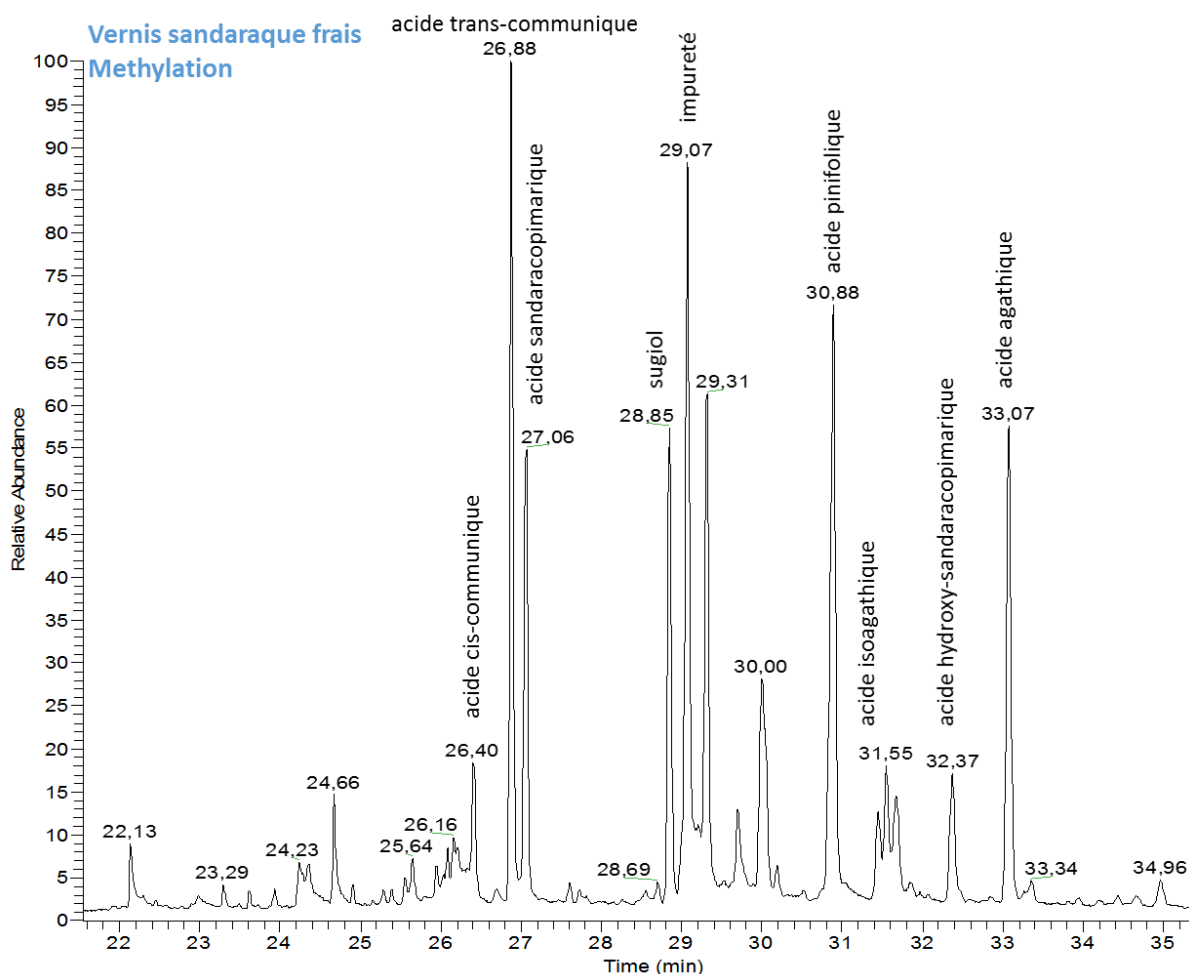


Figure 74. Chromatogramme et identification des principaux composés de la sandaraque fraîche après méthylation

2 Impact du vieillissement photochimique

a Identification des photoproduits formés

Après 300 h d'irradiation le vernis sandaraque présente un chromatogramme avec des proportions différentes entre les divers constituants extractibles. On remarque notamment une baisse relative des composés de type sandaracopimarique (figure 75) par rapport aux labdanes. Les molécules identifiées sont données tableau 12. On remarque, de plus, la disparition du sugiol et de l' α -pinène ainsi que l'apparition de plusieurs composés de plus faible poids moléculaire de type labdane et nor-pimarane. Une fraction polymérique formée à partir de l'acide communiqué se forme, nous ne pouvons pas l'étudier avec notre instrumentation mais elle a été décrite dans la littérature ¹²⁶.

Partie III : Étude moléculaire des vernis à la résine diterpénique frais et vieillis

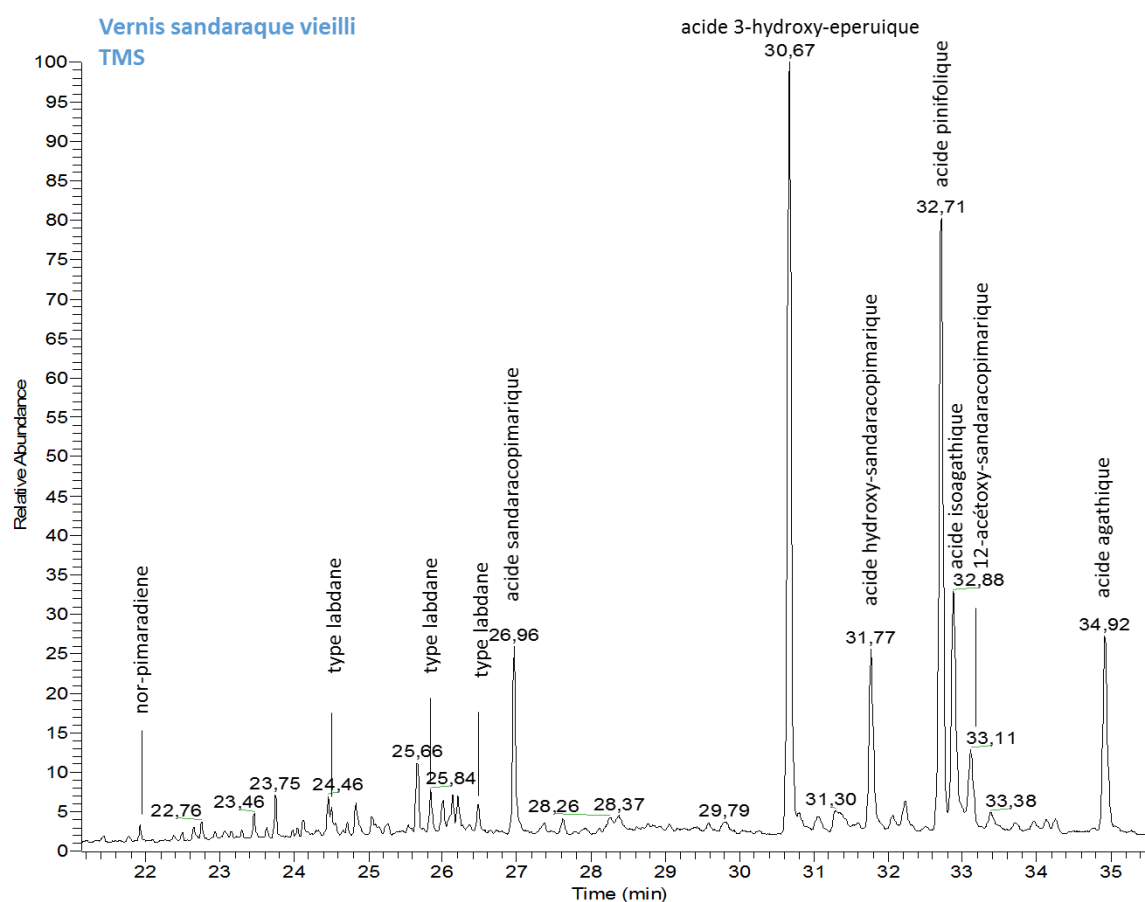


Figure 75. Chromatogramme et identification des principaux composés du vernis à la sandaraque vieilli 300 h (TMS)

t_R (min)	Mw	Autres pics	Attribution	t0	300h
12,46	224	209, 183, 181, 141, 119, 91, 73	α -pinène	x	
14,53	314	299, 224, 209, 183, 108, 93	hydroxy α -pinène	x	x
21,94	258	243, 215, 187, 133, 91	nor-sandaracopimaradiène		x
22,76	275	257, 187, 177, 122, 95, 79	oxyde manoyl	x	x
24,51	362	347, 319, 245, 229, 201, 175, 163, 121, 107, 91, 79	type labdane		x
25,74	358	343, 301, 273, 261, 247	ferruginol	x	x
25,85	364	259, 244, 241, 229, 177, 135, 107, 81	type labdane		x
26,48	364	241, 229, 213, 177, 173, 147, 122, 107, 93	type labdane		x
27,04	374	359, 346, 257, 241, 145, 121, 105	acide sandaracopimarique	x	x
30,8	466	451, 376, 348, 258, 161, 121, 73	3-hydroxy-eperuique	X	X
31,16	372	372, 357, 315, 275, 235	sugiol	x	
31,91	464	449, 374, 359, 269, 256, 241, 189, 147, 105, 73	acide hydroxy-sandaracopimarique	X	x
32,85	480	465, 447, 362, 347, 272, 255, 239, 175, 161, 121, 73	acide pinifolique	x	X
33,01	478	463, 360, 346, 307, 271, 253, 227, 189, 121, 73	acide isoagathique	x	x
33,26	420	405, 375, 361, 302, 256, 241, 161, 121, 105	12-acétoxy-sandaracopimarique	x	x
35,07	478	463, 373, 360, 346, 307, 271, 253, 229, 213, 189, 121, 73	acide agathique	x	x

Tableau 12. Liste des composés principaux de la sandaraque avant et après 300h d'irradiation (TMS)

b Photodégradation des composés pimaranes

On observe au cours de l'irradiation une forte diminution des composés de type pimarique. Nous observons des processus de dégradation identiques à ceux présentés pour les pimaranes de la colophane (cf. I.2.b.ii.). En effet, comme dans les vernis à base de colophane, nous observons l'apparition du nor-sandaracopimaradiène, provenant de la perte de la fonction carboxylique de l'acide sandaracopimarique.

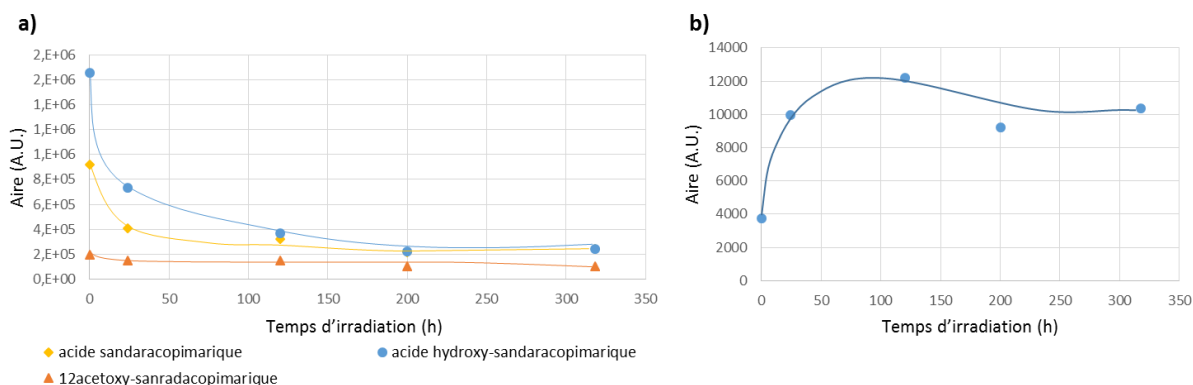


Figure 76. Évolution de la cinétique des composés a) pimariques et b) nor-sandaracopimarique au cours de l'irradiation.

c Photodégradation des composés labdanes

Lors de l'irradiation, les labdanes subissent une dégradation moins importante que les composés pimariques. Ces molécules présentent néanmoins des cinétiques de disparition plus régulière que celle des pimaranes (figure 77). De plus, nous avons noté l'apparition de différentes molécules de type labdane de plus faible poids moléculaire provenant de la dégradation de nos composés de départ. La concentration en acide agathique baisse alors que celle de son isomère augmente. Il s'agit vraisemblablement d'une photo-isomérisation de l'acide agathique en acide isoagathique. Cette seconde forme semble donc être l'isomère le plus stable.

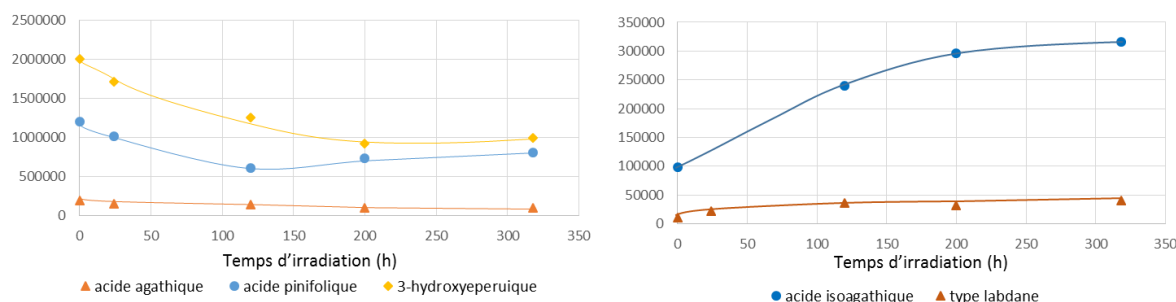


Figure 77. Évolution cinétique des composés de squelette labdane au cours de l'irradiation.

d Photodégradation des phénols

Le ferruginol et le sugiol ont des comportements très différents lors du vieillissement artificiel : le sugiol disparaît rapidement alors que le ferruginol ne semble pas touché par la photodégradation (figure 78). Ce dernier est par conséquent un assez bon marqueur de la sandaraque.

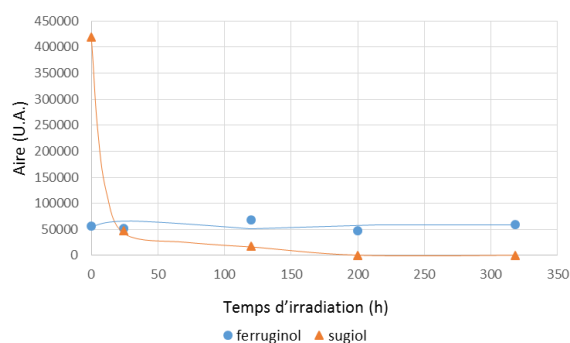


Figure 78. Évolution cinétique du ferruginol et du sugiol au cours de l'irradiation.

3 Importance des processus photochimiques : comparaison avec le vieillissement naturel des résines

De la sandaraque datant de la fermeture d'une usine Bourgeois au début du XX^{ème} siècle a été récupérée grâce à l'artiste peintre Claude Yvel et analysée. Cette résine a été conservée à l'abri de la lumière pendant une centaine d'années. La comparaison de son chromatogramme à de la résine fraîche de sandaraque montre de nombreuses différences. En effet, on note la présence de l'acide sandaracopimarique et de l'un de ses produits de dégradation naturelle, l'acide isopimarique. Les labdanes ne sont pas présents dans cette résine, ce qui peut correspondre à une résine de nature différente ou à une dégradation naturelle complète de ces molécules. Ceci valide donc le fait que les mécanismes de dégradation naturelle et photochimique conduisent à des produits de dégradation différents.

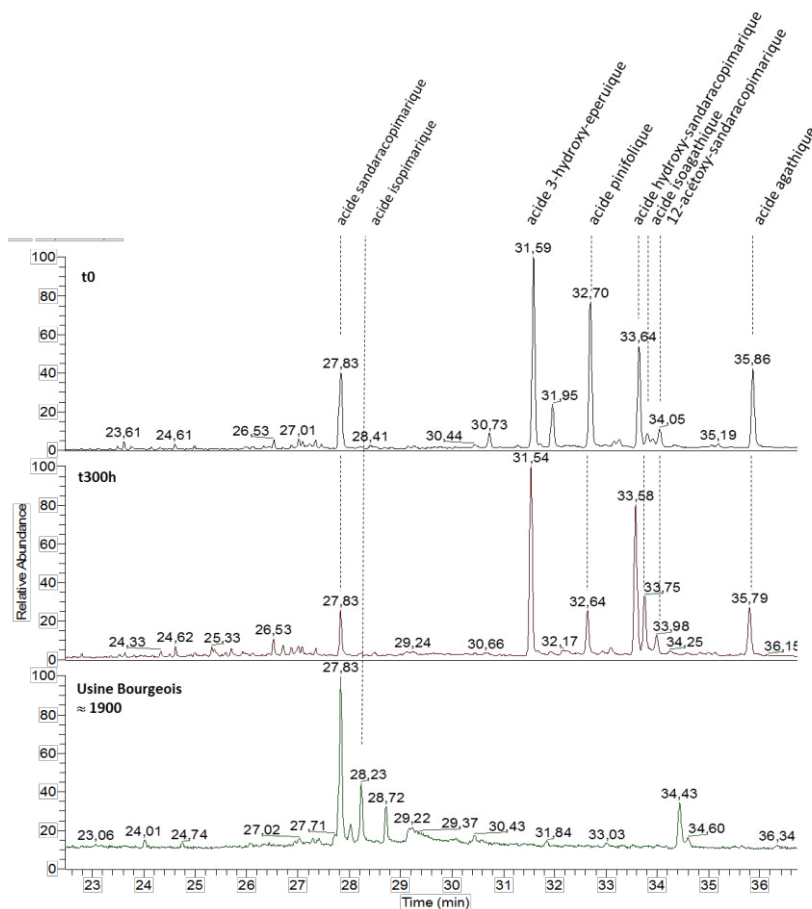


Figure 79. Comparaison des chromatogrammes de notre vernis sandaraque avant et après irradiation et d'un échantillon de sandaraque Bourgeois du début du XX^{ème}.

III Conclusion

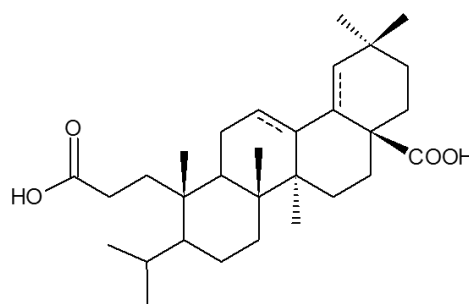
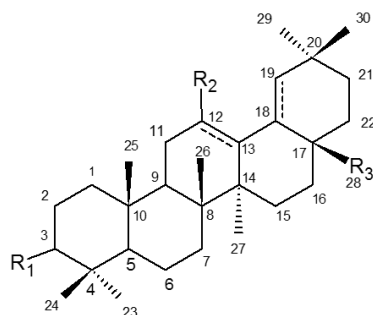
La colophane est composée principalement d'acide déhydroabiétique, qui constitue un bon biomarqueur de la résine. Cette molécule se dégrade par différentes oxydations en ses dérivés hydroxylés ainsi qu'en nor-déhydroabiétatriène. En revanche, les composés de type oxo (acide 7 oxo-DHA et dérivés), retrouvés fréquemment dans les vernis ne se forment pas par voie photochimique dans nos conditions expérimentales. Ces marqueurs de dégradation cétoniques ne semblent donc pas être pertinents pour juger de l'exposition d'un vernis à la lumière, même si ils permettent l'identification de la résine. De plus, cette résine partage ces caractéristiques avec les différentes térébenthines. Les molécules de squelette DHA sont donc des marqueurs de résine exsudée d'arbre de la famille des Pinacées. La colophane a été fortement utilisée pour la fabrication de vernis à tableaux, en particulier pour des raisons pratiques et économiques. Elle a néanmoins la réputation de jaunir fortement. L'étude de la cinétique et des mécanismes ayant lieu au sein de cette résine lors de la photodégradation montre cependant que peu de composés hydroxylés sont formés et que dans le cas d'un vernis maigre, nous n'observons presque aucun changement en 300 h d'irradiation (et même 800h). La photodégradation n'est donc responsable que d'une partie des mécanismes de vieillissement que subit la colophane. Le jaunissement provient certainement de l'addition de plusieurs phénomènes de dégradation agissant sur le vernis.

La cooccurrence des acides sandaracopimarique et de ses dérivés hydroxylé et acétoxy permet d'identifier formellement la sandaraque. Ces molécules se dégradent par voie photochimique et naturelle en formant notamment des composés de type nor-pimarane. D'autres molécules, de type labdane, sont spécifiques à la sandaraque : il s'agit des acides pinifolique et 3-hydroxy-eperuique. Ces molécules semblent assez peu dégradées dans les réactions photochimiques. La présence de ces marqueurs chimiques et l'absence d'abiétanes permet de distinguer la sandaraque des autres diterpènes. Comme pour la colophane, nous pouvons penser que d'autres phénomènes de dégradations non photochimiques peuvent avoir lieu au sein de cette résine.

Partie IV Étude moléculaire des vernis à la résine triterpénique frais et vieillis

La composition du mastic et de la dammar a été déterminée par analyse CPG/SM après triméthylsilylation (TMS) et méthylation. L'identification des molécules a été effectuée par comparaison à des standards, à notre banque de données, à la littérature et à une étude poussée des mécanismes de fragmentation développée en partie V. Les structures des terpènes majoritaires, qui seront évoquées dans cette partie sont données ci-dessous :

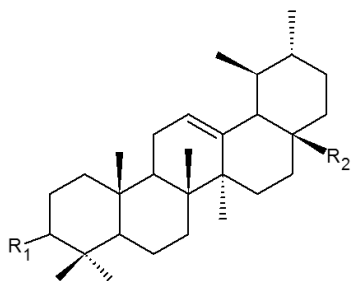
OLEANANES



Composé	R1	R2	R3	C=C
acide oléanonique	O	H	COOH	C ₁₂ =C ₁₃
acide moronique	O	H	COOH	C ₁₈ =C ₁₉
aldéhyde oléanonique	O	H	CHO	C ₁₂ =C ₁₃
β-amyrine	OH	H	CH ₃	C ₁₂ =C ₁₃
oléan-12,18-diène-3-ol	OH	H	CH ₃	C ₁₂ =C ₁₃ C ₁₈ =C ₁₉
28-nor-oléan-12-én-3-one	O	H	H	C ₁₂ =C ₁₃
28-nor-oléan-12,18-diène-3-one	O	H	H	C ₁₂ =C ₁₃ C ₁₈ =C ₁₉
12-hydroxy-28-nor-oléan-3-one	O	OH	H	
12-hydroxy-28-nor-oléan-12, 18-diène-3-one	O	OH	H	C ₁₂ =C ₁₃ C ₁₈ =C ₁₉

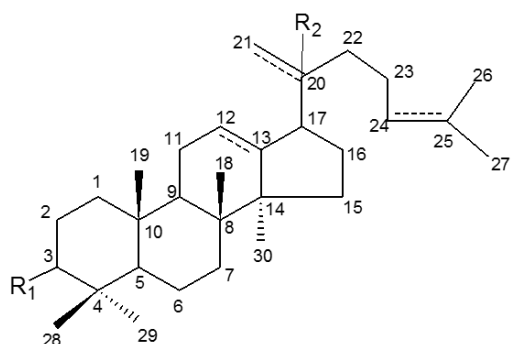
Composé	C=C
3,4-seco-oléan-12-en-3,28-dioïque	C ₁₂ =C ₁₃
3,4-seco-oléan-18-en-3,28-dioïque	C ₁₈ =C ₁₉

URSANES

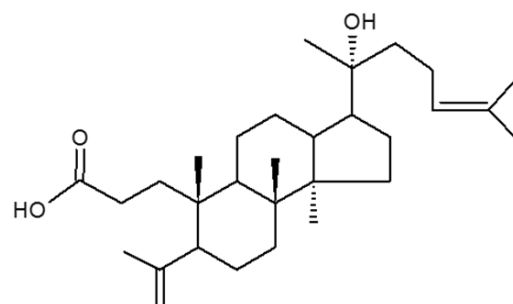


Composé	R1	R2
Acide ursonique	O	COOH
Aldéhyde ursonique	O	C
α-amyrine	OH	CH ₃

DAMMARANES

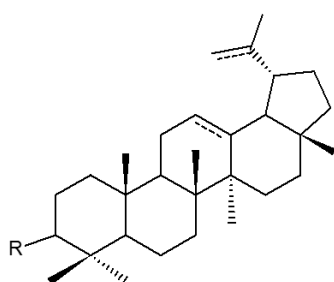


Composé	R1	R2	C=C
Dammaradiénone	O		C ₂₀ =C ₂₁ C ₂₄ =C ₂₅
Dammaradiénol	OH		C ₂₀ =C ₂₁ C ₂₄ =C ₂₅
20-hydroxy-dammara-12,24-diénone	O	OH	C ₁₂ =C ₁₃ C ₂₄ =C ₂₅
Dammara-12,24-dié-3-one	O	H	C ₁₂ =C ₁₃ C ₂₄ =C ₂₅



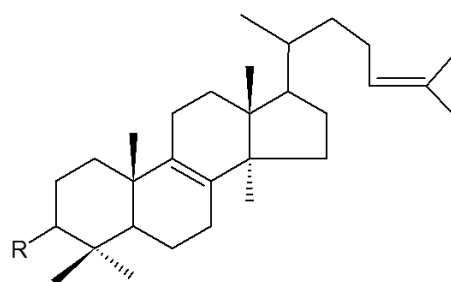
Acide dammarénolique

LUPANES



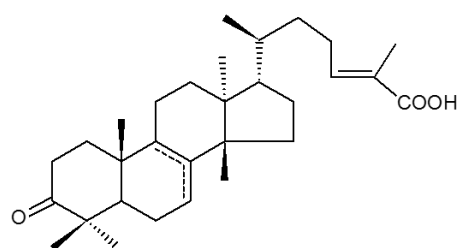
Composé	R
Lup-12-en-3-ol	OH
Lup-20-en-3-one	O

LANOSTANES

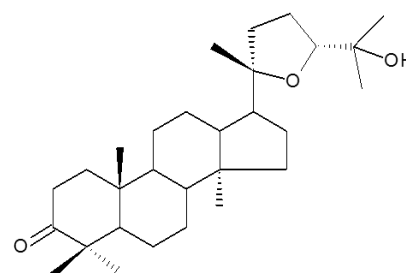


Composé	R
Lanosta-8,24-dien-3-one	O
Lanosterol	OH

Autres



Acides (iso)masticadiénoïque



Ocotillone

Figure 80. Structures des principaux marqueurs triterpéniques.

I Vernis à base de résine mastic

1 Composition chimique des vernis frais

a Composition des marqueurs chimiques du mastic après méthylation et triméthylsilylation

Les molécules identifiées de la résine mastic fraîche sont données en figures 81 et 82. Tous les vernis étudiés présentaient les marqueurs caractéristiques des résines exsudées par les arbres du genre *Pistacia* : des molécules de types oléanane, ursane, lupane et dammarane. Cependant, le mastic frais possède majoritairement des molécules de type oléanane, en particulier les acides moronique et oléanonique, l'aldéhyde oléanonique ainsi que de nombreux dérivés de structure 28-nor-oléanane. Nous retrouvons bien les biomarqueurs du mastic présentés dans la partie introductive de cette thèse : l'acide moronique et les acides (iso)masticadiénoïque. Il est intéressant de noter la présence de lanostérol, molécule apparaissant dans la voie du mévalonate, qui intervient dans la formation des terpènes (cf. A.Partie I.I.).

Les vernis au mastic étudiés ont été triméthylsilylés et méthylés avant analyse. Les molécules ne présentant pas de fonction carbonyle ou hydroxyle ne présentent aucun changement entre les deux types de dérivation, ceci donne des indications quant à la structure des molécules. Lorsque l'on compare les chromatogrammes triméthylsilylé et méthylé, on s'aperçoit que les acides (iso)masticadiénoïque ont une intensité relative bien plus conséquente après méthylation alors que la dammaradiénone et l'aldéhyde oléanonique subissent l'effet contraire. L'acide moronique et l'acide oléanonique sont mieux séparés par méthylation. Néanmoins, le phénomène inverse est observé pour la dammaradiénone qui est moins coéluee dans le cas de la TMS.

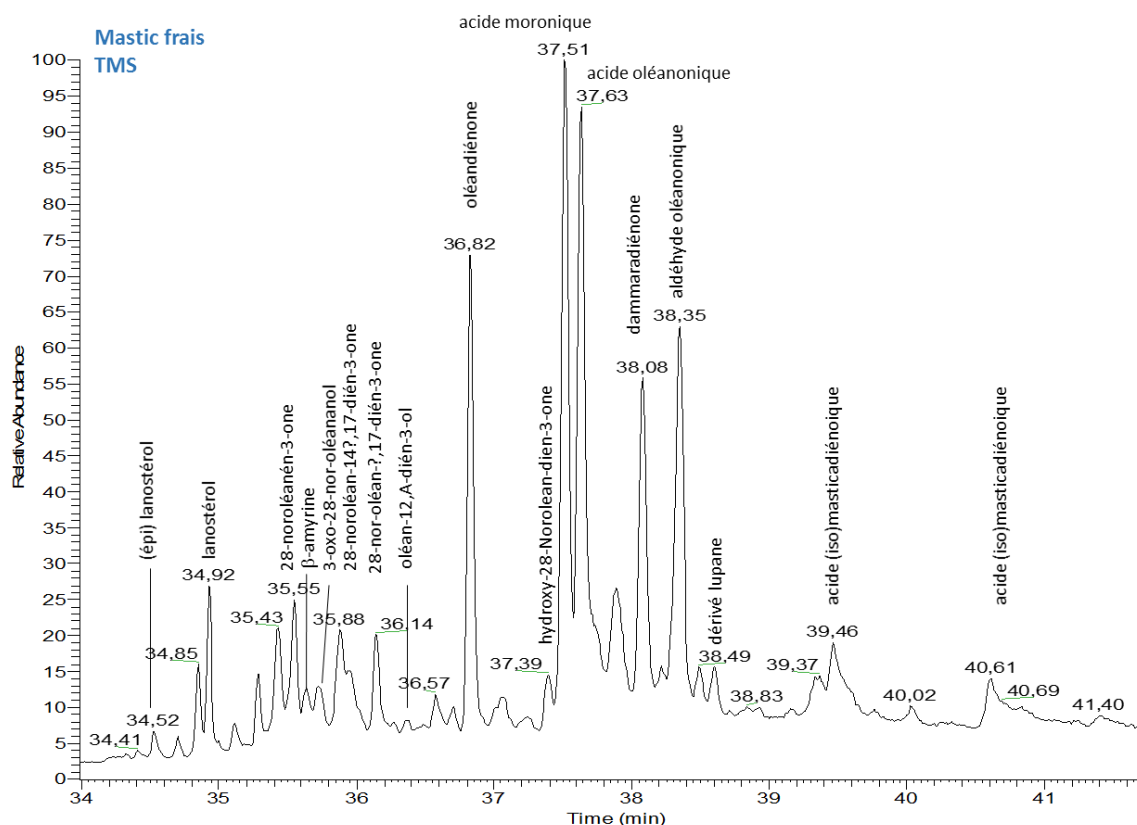


Figure 81. Chromatogramme et identification des principaux composés de la résine mastic fraîche après triméthylsilylation

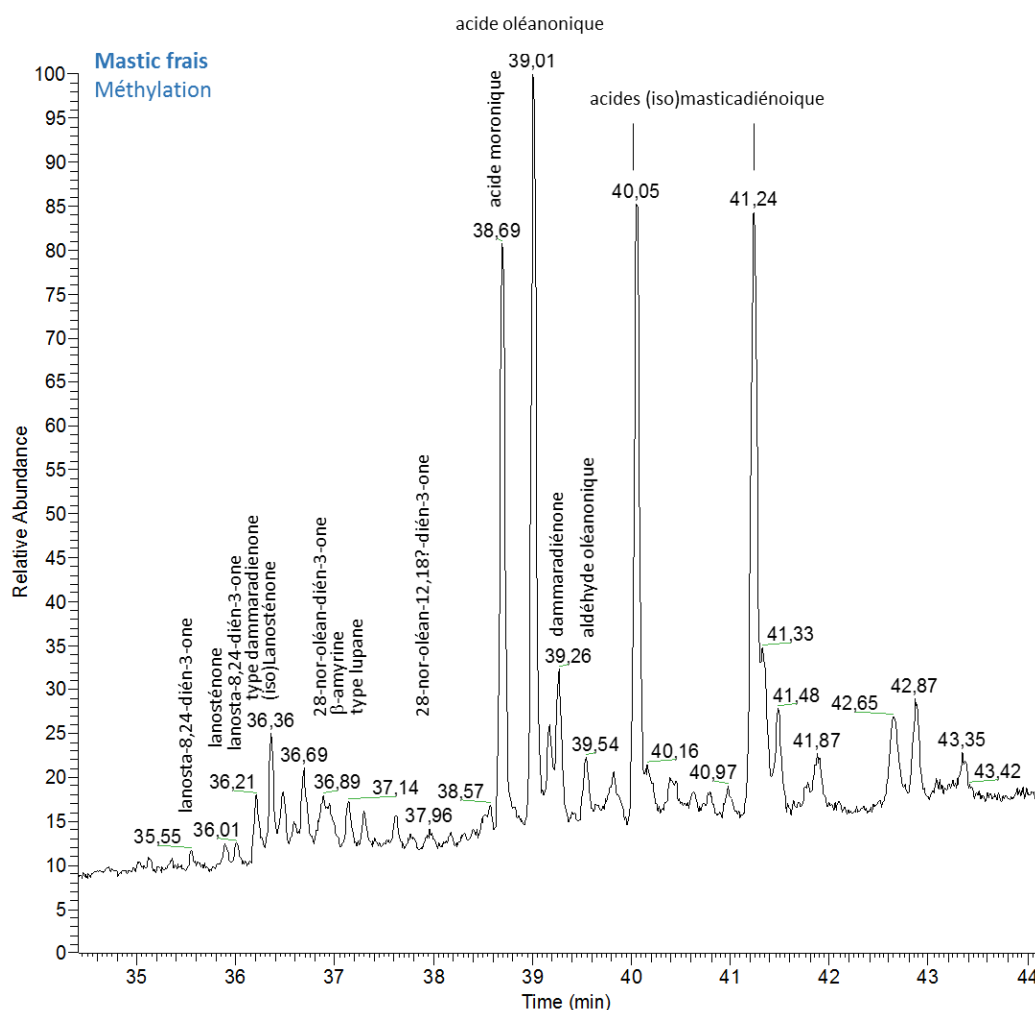


Figure 82. Chromatogramme et identification des principaux composés de la résine mastic fraîche après méthylation

b Influence du solvant utilisé pour la confection du vernis

i Marqueurs chimiques des solvants

Les trois types de vernis ont pu être réalisés avec le mastic : vernis alcoolique, maigre et gras. Leurs compositions chimiques sont données en figure 85 et tableau 14. L'observation des différents chromatogrammes montrent des différences notables dans les molécules de faible poids moléculaire. En effet certains composés sont issus de la composition chimique des solvants utilisés pour confectionner les vernis.

Les vernis gras frais présentent les molécules caractéristiques des huiles : acide gras saturés et insaturés (acides palmitique, stéarique, oléique), et monoglycérides (monopalmitine, monooleoylglycérol, monostéarine). Il est à noter qu'il est très difficile d'éluer les diglycérides et impossible d'éluer les triglycérides sur la colonne CPG 30 m utilisée dans le cadre de cette thèse, ces molécules n'apparaissent donc pas sur nos chromatogrammes.

Les vernis maigres frais présentent pour leur part les molécules de faible poids moléculaire caractéristiques de l'essence de térébenthine (EdT), soit de nombreux sesquiterpènes. Il est cependant difficile de différencier les sesquiterpènes du fait de leur faible poids moléculaire, leur ressemblance structurelle et la similarité de leur fragmentation.

Partie IV : Étude moléculaire des vernis à la résine triterpénique frais et vieillis

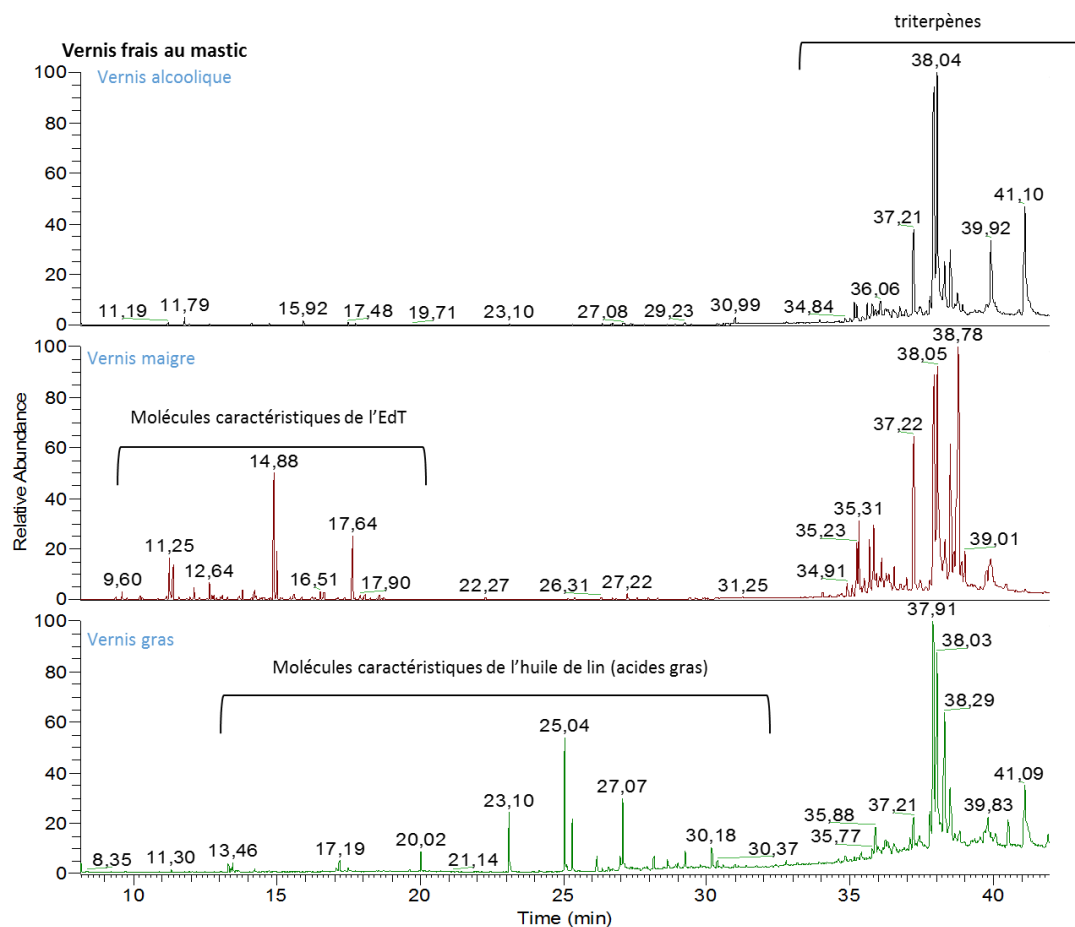


Figure 83. Zones d'apparition des molécules caractéristiques des solvants et des résines selon le type de vernis (TMS).

T _R (min)	Composé	alc	maigre	gras	Mw	Fragmentation
11,25	sesquiterpène		x		136	121, 93, 91, 77
11,37	sesquiterpène		-		226	209, 183, 144, 119, 91, 73
12,64	myrténol		-		224	181, 165, 119, 91 , 73
13,81	sesquiterpène		-		204	189, 161, 133, 119, 105, 91, 77
14,88	sesquiterpène		x		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
14,99	sesquiterpène		-		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
16,51	cadinène		-		204	189, 161, 133, 119 , 105, 91, 81
16,65	calamenène		-		202	202, 159 , 144, 131, 115, 91
17,64	sesquiterpène		x		202	187, 159, 131, 105, 91, 77
20,02	acide azélaïque			x	332	317 , 225, 201, 149, 133, 75
23,10	acide palmitique			x	330	313 , 143, 129, 117, 75
25,04	acide oléique			x	356	339 , 199, 129, 117, 75
25,31	acide stéarique			x	358	341 , 297, 201, 143, 129, 117, 75
28,61	1-monopalmitine			x	459	371 , 239, 202, 147
30,18	1-Monooleoylglycerol			x	485	197 , 307, 257, 202, 147, 129, 73
30,37	1-monostéarine			x	487	399 , 267, 202, 147

Tableau 13. Molécules provenant du solvant utilisé pour faire le vernis (TMS)

Partie IV : Étude moléculaire des vernis à la résine triterpénique frais et vieillis

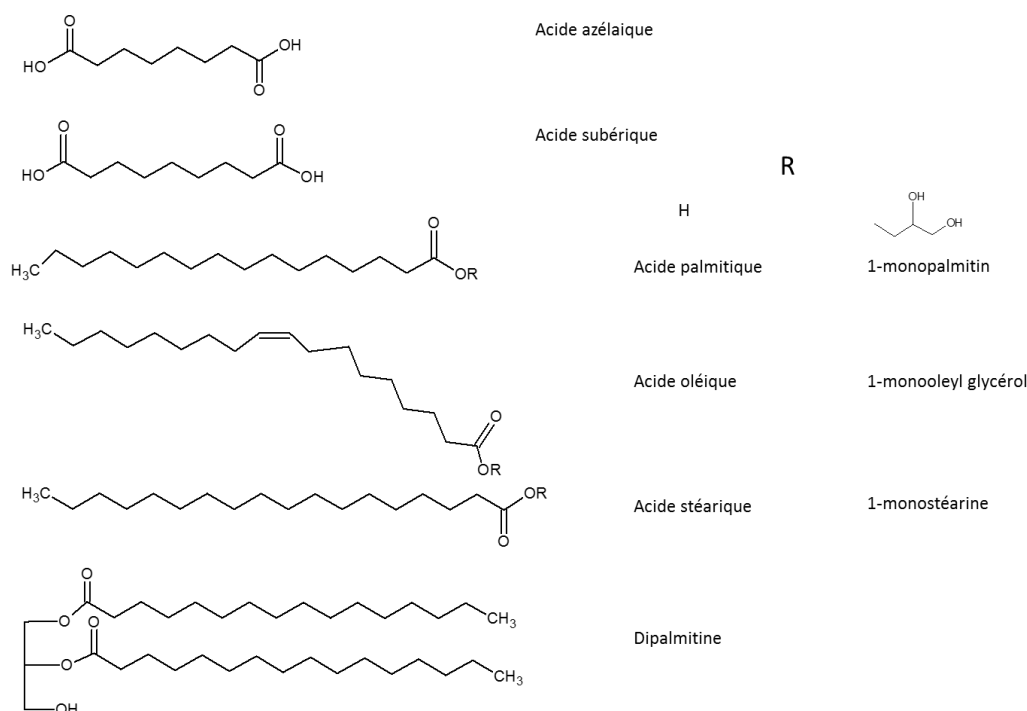


Figure 84. Structures des principaux marqueurs chimiques huiles.

ii Influence des solvants utilisés sur la dissolution des marqueurs chimiques du mastic

Les résines se dissolvent de façon différente dans les solvants utilisés. Les différences de composition entre les différents vernis sont présentées en tableau 14 et figure 85.

De façon générale, les vernis gras sont constitués de molécules différentes des deux autres types de vernis. En effet, les composés contenant des fonctions alcools semblent mieux se solubiliser dans les huiles que dans les autres solvants. Ainsi, l'oléandienol, le 20,24-époxy-25-hydroxy-dammaran-3-one et certains dérivés ursane et oléanane hydroxylés se retrouvent exclusivement dans la composition des vernis gras.

Les vernis alcooliques et maigres ont des compositions plus semblables. On retrouve notamment un grand nombre de molécules peu fonctionnalisées, de masses moléculaires entre 400 et 500. De plus, ces solvants semblent solubiliser beaucoup mieux les triterpènes cétoniques que les vernis gras. Ainsi les aldéhydes oléanoniques, le 3-oxo-28-nor-oléanol et le 28-nor-oléan-14,17-diène-3-one se retrouvent exclusivement dans ce type de vernis et la dammaradiénone est en plus forte concentration.

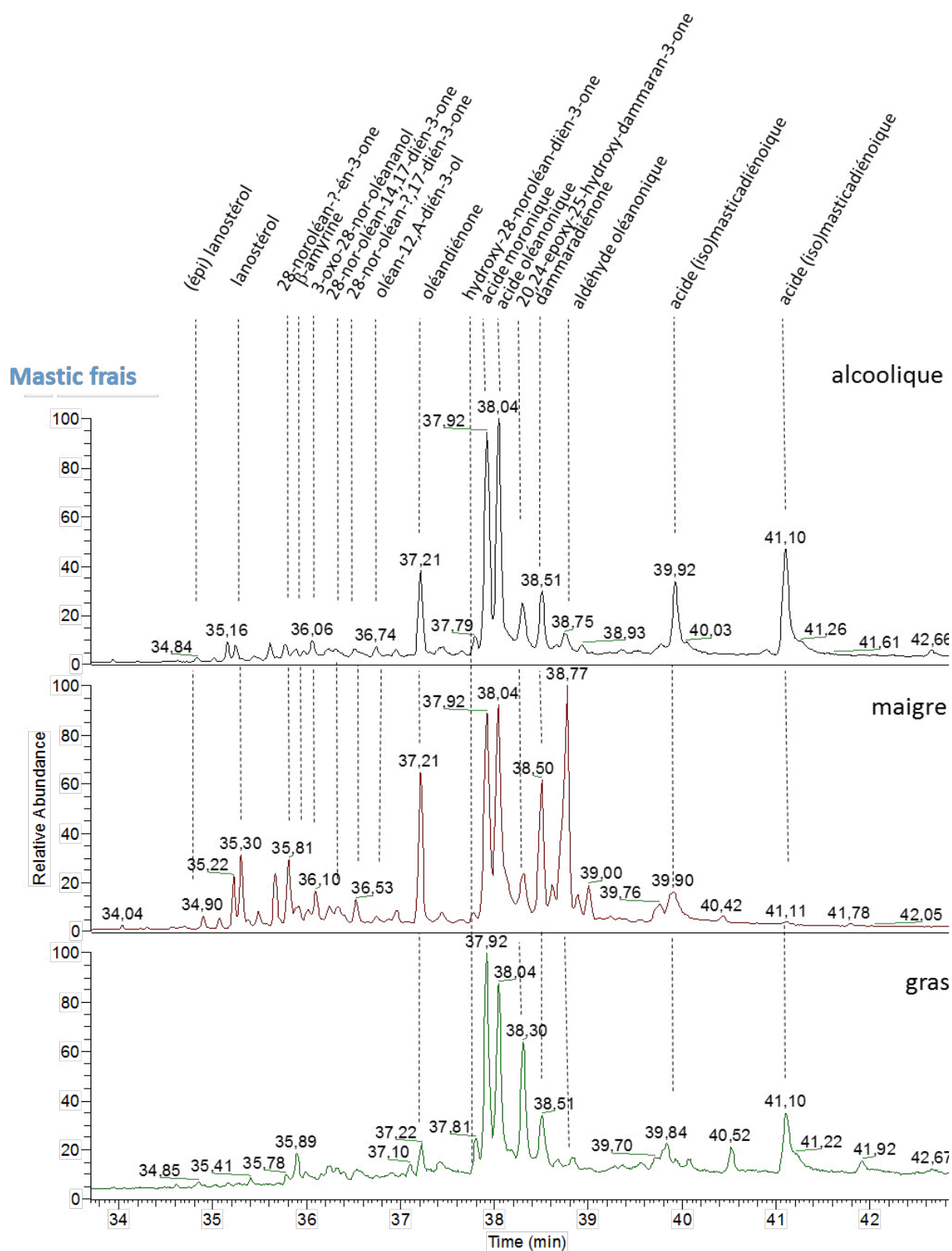


Figure 85. Chromatogrammes et identification des molécules rencontrées dans les différents vernis au mastic frais (TMS)

t _R (min)	Composé	alc	maigre	gras	Mw	Fragmentation
34.84	(epi)lanostérol*	x	x	x	498	483, 393 , 241
35.16	n.i.	x	x		408	190, 175, 147, 119, 81
35.25	(epi)lanostérol*	x	x	x	498	483, 393, 241, 187, 109
35.77	n.i.	x	x		498	483, 426, 411, 393 , 259, 218, 203, 189
35.85	28-nor-oléan-12-én-3-one	x	x	x	410	395, 204, 189 , 175, 105
35.97	β-amyrine	x	x	x	498	424, 409, 311, 281, 218, 203, 189
36.06	n.i.	x	x		424	218 , 190
36.20	3-oxo-28-nor-oléananol	x	x		500	356, 190, 162, 175, 105
36.26	28-nor-oléan-12,17-dién-3-one	x ^{Co}	x ^{Co}		408	395, 202, 190, 175, 163, 105
36.51	28-nor-oléan-?,17-dién-3-one	x	x	x	408	393, 258, 190, 173, 119, 91
36.95	oléan-12, ?-dién-3-ol	x	x		496	391, 255, 216 , 203, 161
37.10	n.i.			x	406	406, 391, 239, 187, 165
37.21	oléandièn-3-one	X	X	x	422	407, 325, 216, 203, 175, 161, 145
37.42	type oléan-dièn-ol	-	-	x	496	424, 409, 391, 255, 216, 203, 161
37.79	hydroxy-28-nor-oléan-12,18-dièn-3-one	x	x	x	496	482, 408, 393, 231, 202, 187, 132
37.92	acide moronique	X	X	X	526	422, 409, 391, 306, 203, 189 , 119, 105
38.04	acide oléanonique	X	X	X	526	511, 408, 391, 320, 306, 203, 189, 133
38.30	20,24-époxy-25-hydroxy-dammaran-3-one	-		X	512	399, 381, 205 , 175, 143, 107
38.51	dammaradiénone	x	X	x	424	355, 340, 311, 298, 245, 205, 149, 121, 109
38.76	aldéhyde oléanonique	x	x ^{Co}		438	407, 203
39.03	dérivé lupane	x	-		438	423, 409, 395, 245, 219, 205, 189, 175
39.92	acide (iso)masticadiénoïque	X	X	-	526	511, 421, 393, 257, 159
40.52	n.i.			x	468	453, 422, 409, 205, 203, 189, 91
41.10	acide (iso)masticadiénoïque	X	X	x	526	511, 421, 365, 393, 311, 257, 259, 95

Tableau 14. Composition chimique des vernis frais à la résine mastic (TMS)

t_R en fonction du vernis alcoolique – X : pic majoritaire, - : pic de faible intensité, ion fragment majoritaire en gras, * : ou tirucallol (cf. Partie V), ^{Co} : coélué, n.i. non identifié

2 Impact du vieillissement photochimique

Les vernis triterpéniques ont subi un vieillissement artificiel d'au moins 300 h. L'analyse des vernis vieillis par CPG-SM a permis leur identification moléculaire. Il est important de mentionner qu'un témoin réalisé sur 300 h à l'abri de la lumière a démontré que les réactions de dégradation non photochimique sont négligeables dans ces conditions de température et de période temporelle.

L'influence de différents facteurs sur la photodégradation de nos vernis a aussi été étudiée. Tout d'abord il est important de voir les différences engendrées par le type de solvant utilisé. Nous avons aussi procédé à deux types d'irradiation correspondant à une exposition directe à la lumière du soleil (filtre extérieur) et à une exposition derrière une vitre pour comparer les effets de la longueur d'onde d'irradiation (filtre intérieur).

a Marqueurs chimiques de dégradation des solvants

i Identification

Le vieillissement artificiel des vernis gras se caractérise par l'augmentation de la proportion d'acide stéarique et azélaïque pendant les 100 premières heures d'irradiation avant de diminuer alors que les autres molécules caractéristiques baissent en proportion. On observe également l'apparition de l'acide subérique et de la dipalmitine (tableau 15).

Les sesquiterpènes sont toujours présents, cependant seuls 3 pics ont des intensités vraiment importantes.

t _R (min)	Composé	alc	maigre	gras	Mw	Fragmentation
11,25	sesquiterpène		x		136	121, 93, 91, 77
11,37	sesquiterpène		-		226	209, 183, 144, 119, 91, 73
12,64	myrténol		-		224	181, 165, 119, 91 , 73
13,81	sesquiterpène		-		204	189, 161, 133, 119, 105, 91, 77
14,88	sesquiterpène		x		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
14,99	sesquiterpène		-		204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 79, 77
16,51	cadinène		-		204	189, 161, 133, 119 , 105, 91, 81
16,65	calamenène		-		202	202, 159 , 144, 131, 115, 91
17,64	sesquiterpène		x		202	187, 159, 131, 105, 91, 77
18,87	acide subérique			x	318	303, 211, 187, 169, 149, 75
20.02	acide azélaïque			x	332	317, 225, 201, 149, 133, 75
23.10	acide palmitique			x	330	313, 143, 129, 117, 75
25.04	acide oléique			x	356	339, 199, 129, 117, 75
25.31	acide stéarique			x	358	341, 297, 201, 143, 129, 117, 75
28.61	1-monopalmitin			x	459	371, 239, 202, 147
30.18	1-monooleoylglycerol			-	485	197, 307, 257, 202, 147, 129, 73
30.37	1-monostéarine			x	487	399, 267, 202, 147
33,84	dipalmitine			x	640	513, 371, 259, 239, 201, 127

Tableau 15. Marqueurs des solvants après dégradation (TMS)

ii Photodégradation des sesquiterpènes

Les sesquiterpènes de l'essence de térébenthine étant des composés volatils et labiles, la plupart sont absents ou en très faible quantité après 300 h d'irradiation. On remarque que la diminution des sesquiterpènes s'effectue dès les premières heures d'irradiation (figure 86). Ce phénomène peut être associé à celui du séchage pendant lequel les sesquiterpènes se sont évaporés. Certains des sesquiterpènes restant sont en proportions fortes par rapport aux terpènes contrairement au vernis maigre frais. Cela est dû au fait que lors de la photodégradation les composés terpéniques formés deviennent moins solubles alors que l'extraction des sesquiterpènes reste aisée.

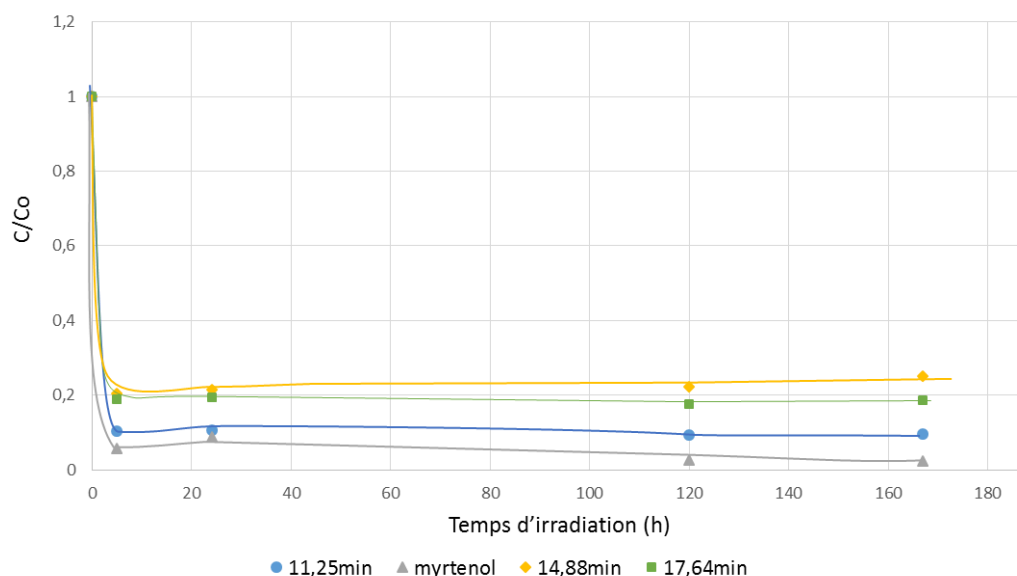


Figure 86. Évolution cinétique de différents sesquiterpènes présents dans les vernis maigre mastic.

iii Photodégradation des huiles

Les huiles sont impliquées dans de nombreux processus de réticulation au cours du vieillissement artificiel des vernis. Ceci se traduit notamment par la différence de solubilité des vernis vieillis ^{126,127}. Les acides gras sont largement issus de la dégradation des triglycérides, selon une réaction d'hydrolyse décrite en partie III (I.2.a.iii). L'étude cinétique de nos vernis gras révèle une dégradation complète des monoglycérides, comme montré en figure 87 pour le monooleylglycérol, et des acides gras insaturés, comme l'acide oléique. En parallèle, on note la formation de l'acide azélaïque et de l'acide stéarique qui s'accumulent en solution de 0 à 100 h d'irradiation. La formation de ces composés peut notamment s'expliquer par les mécanismes donnés en figures 56 et 58 (cf. Partie III.I.2.a.iii).

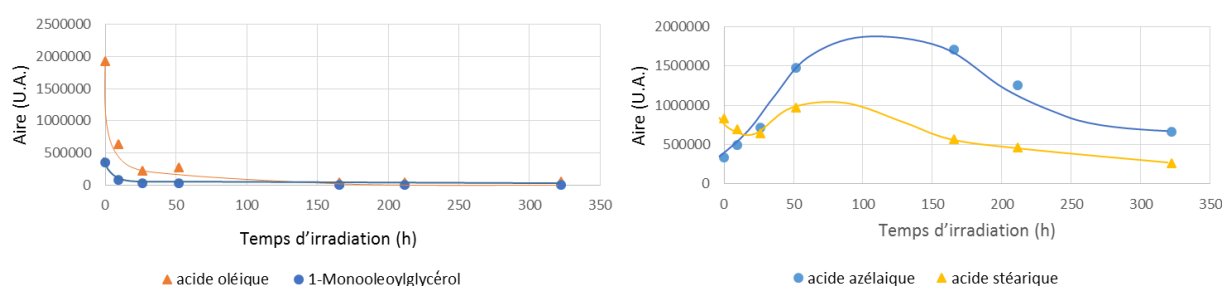


Figure 87. Cinétique des molécules caractéristiques à l'utilisation de l'huile de lin comme solvant

b Marqueurs chimiques de dégradation de la résine mastic

i Identification

Les vernis au mastic étudiés ont subi un vieillissement artificiel de 300 h. Les vernis alcooliques et gras ont été étudiés après méthylation et triméthylsilylation. Les molécules identifiées au sein de la résine mastic photochimiquement vieillie sont données en figures 89 et tableau 16. Les identifications effectuées après méthylation des échantillons sont données en annexe 5.

On remarque lors du vieillissement la diminution de l'intensité de l'acide moronique et de l'acide oléanonique ainsi que la disparition presque totale des acides masticadiénoïques. En parallèle, on

observe l'apparition de composés de type seco dont le composé S qui n'apparait que dans le vernis alcoolique et dont la structure est donnée en figure 88. Ces composés sont nettement plus visibles après dérivation par TMS. On notera cependant qu'ils n'apparaissent pas dans le vernis gras.

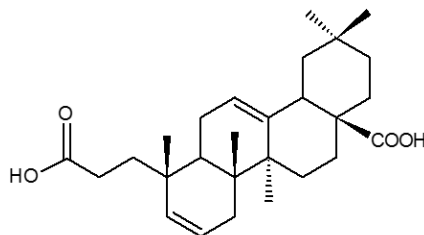


Figure 88. Structure proposée pour le composé S

Pour les composés de plus faible poids moléculaire, on observe des composés de type 3-oxo-28-noroléanol ainsi que les molécules de type lanostérol.

Il y a donc une oxydation des composés du mastic frais lors de la photodégradation. Les dérivés seco identifiés sont particulièrement intéressants et semblent être de bons marqueurs de dégradation pour le mastic conjointement au lanostérol et dérivés du 28-noroléanane.

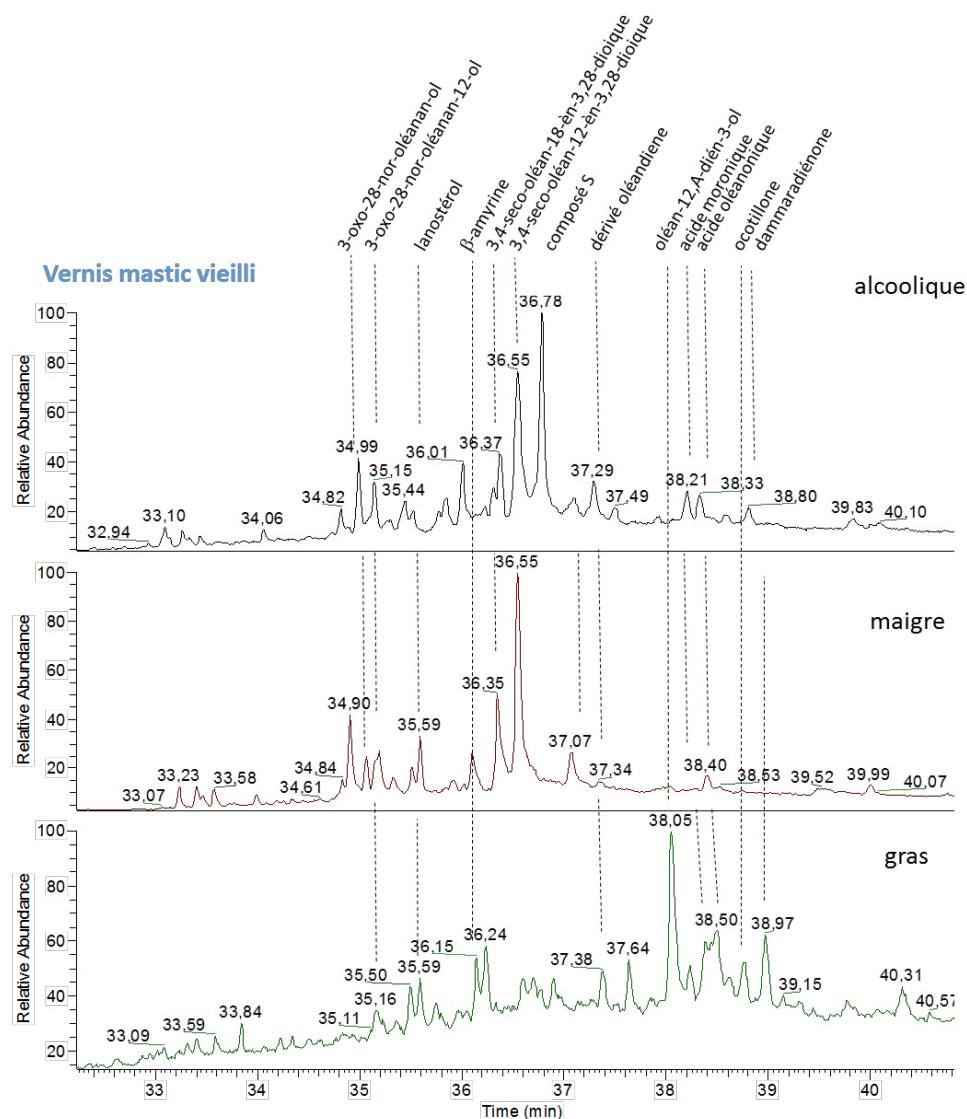


Figure 89. Chromatogrammes et identification des molécules rencontrées dans les différents vernis mastic vieillis 300h (TMS)

t _R (min)	Mw	Autres pics	Attribution	t300 h		
				alc.	maigre	gras
34.99	500	415, 410, 309, 243, 218, 204 , 189 , 175	3-oxo-28-nor-oléanan-ol	x	x	
35.15	500	456, 410, 355, 243, 204 , 189 , 175, 147, 105	3-oxo-28-nor-oléanan-12-ol	x	x	
35.44	500	456, 393, 241, 215, 190 , 175, 163 , 105	3-oxo-28-nor-oléanan-17-ol	x	x	
35.50	539	393, 339, 273, 259, 190, 175, 147, 119				x
35.77	512	497, 422, 367, 309, 216, 203	12-hydroxy-oléanen-3-one	x		
35.84	496	481, 391, 351 , 239, 187		x	x	
36.01	496	468, 424, 367, 265, 216 , 204 , 175 , 161	oléan-dien-3-ol	x		
36.37	616	526, 499, 409, 391, 203, 189, 187	3,4-seco-oléan-18-en-3,28-dioïque	x	x	-
36.55	616	526, 499, 408, 391, 320, 203, 202, 188, 187, 133	3,4-seco-oléan-12-en-3,28-dioïque	x	x	-
36.78	572	482, 454, 409, 320, 203, 202, 189, 187, 173, 133	composé S	x		
38.05	496	391, 255, 216, 203, 161	oléan-12, ?-dien-3-ol			x
37.91	496	424, 409, 391, 255, 216, 203, 161	oléan-dien-3-ol			X

Tableau 16. Liste des produits de dégradation apparaissant dans les vernis au mastic après 300 h d'irradiation (TMS)

ii Photodégradation des acides oléanonique et moronique

Mécanismes et cinétiques

La résine mastic est facilement reconnaissable fraîche grâce à la présence des acides oléanonique et moronique (figure 81). Ces composés subissent une photodégradation importante et disparaissent presque complètement en 300 h d'irradiation. Parallèlement, on note l'apparition de composés de type seco comme indiqué en figure 89. Si l'on compare les structures de ces composés, il est clair qu'ils proviennent de la dégradation des acides oléanonique et moronique et sont les produits de dégradation majoritaires de ces molécules. On peut noter que nos composés seco se photolysent à partir d'un certain nombre d'heures d'irradiation. Le composé S présente une cinétique de dégradation identique aux deux autres.

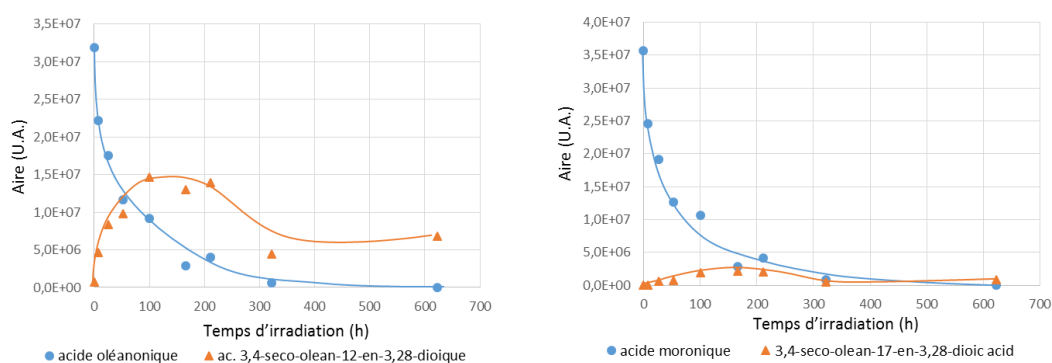


Figure 90. Évolution cinétique des acides oléanonique et moronique et de leurs dérivés seco

D'un point de vue mécanisme, l'acide oléanonique et l'acide moronique sont vraisemblablement tous les deux soumis à une réaction de Norrish type I. Cette réaction provoque le clivage photolytique de la liaison C-C en α de la cétone, soit l'ouverture en C₃ du cycle A de la molécule. Le radical va ensuite être facilement oxydé par l'oxygène présent dans l'air, formant un radical peroxy pouvant donner un groupement carboxyle. Suite à cette oxydation, il y a formation respectivement d'acides 3,4-seco-oléan-12-en-3,28-dioïque et 3,4-seco-oléan-18-en-3,28-dioïque (figure 91). Ces résultats rejoignent certaines études précédentes^{70,110,123}. Le composé S est certainement formé à partir du dérivé seco qui subit un clivage de sa chaîne basse.

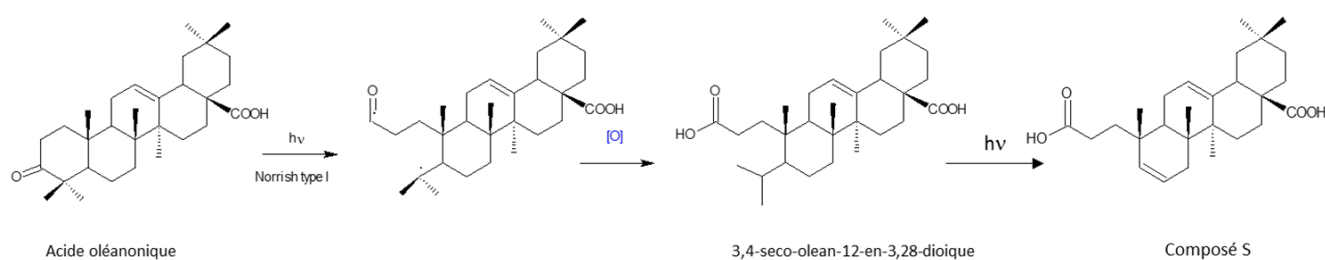


Figure 91. Proposition de schéma de réaction de l'oxydation de l'acide oléanonique.

Influence du solvant

Les autres types de vernis, spécialement les vernis gras, présentent des mécanismes de photodégradation très différents des deux autres types de vernis. En effet, la disparition des acides moronique et oléanonique se fait nettement plus rapidement dans le cas du vernis gras et plus lentement pour le vernis maigre. Cependant pour ces deux types de vernis, l'apparition des dérivés seco est largement minoritaire par rapport aux autres mécanismes. Cette différence provient vraisemblablement des interactions entre les terpènes et le solvant (huile ou essence de térébenthine). Les dérivés seco ne sont donc pas les produits de dégradation majoritaires des acides moronique et oléanonique pour les vernis maigres et gras. Ceci pourrait expliquer le fait qu'ils n'apparaissent pas dans les vernis à tableaux anciens que nous avons étudiés (Partie VI) et que notre composé S ne se forme pas dans ces vernis.

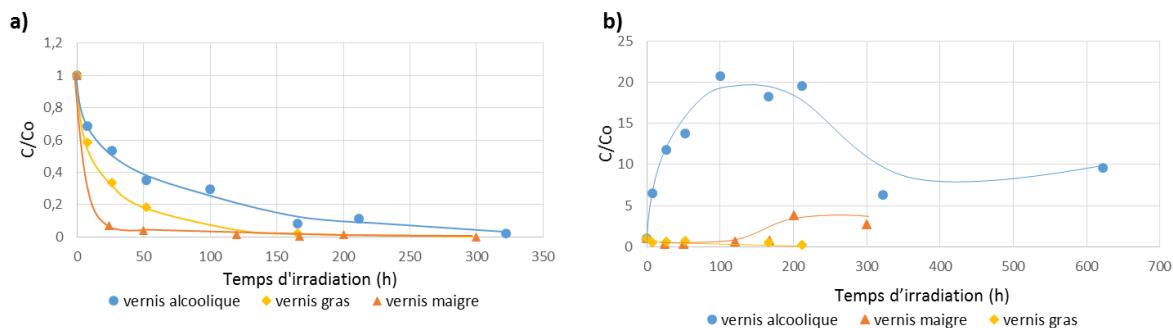


Figure 92. Comparaison de l'évolution cinétique de a) l'acide moronique et de b) l'acide 3,4-seco-olean-12-en-3,28-dioïque en fonction du type de vernis

Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Les cinétiques des différentes molécules au cours des irradiations sous filtre extérieur et filtre intérieur montrent que l'absence des longueurs d'onde entre 300 et 330 nm ralentit considérablement la dégradation des acides moronique et oléanonique. La formation des seco semblent faire intervenir une interaction avec des rayonnements UV ¹¹⁰. Ceci expliquerait parfaitement le changement de cinétique de formation du composé seco. Cependant, on peut noter que cette explication n'est pas suffisante pour justifier l'absence de ces composés dans les vernis de tableau.

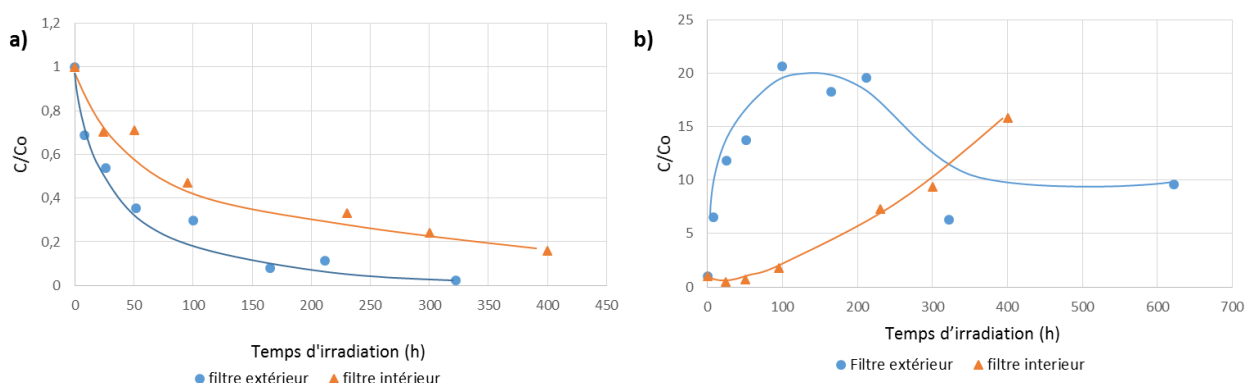


Figure 93. Comparaison des évolutions cinétiques de a) l'acide moronique et de b) l'acide 3,4-seco-olean-12-en-3,28-dioïque en fonction du filtre utilisé lors de l'irradiation

iii Photodégradation des nor-oléananes

Mécanismes et cinétiques

Le mastic vieilli photochimiquement présente également de nombreux composés hydroxylés provenant des molécules présentes dans les résines fraîches. En effet, la présence de doubles liaisons peut permettre de gagner facilement une fonction hydroxyle comme dans le cas des molécules de type 28-noroléanane (figure 94b).

De nombreux composés 3-oxo-nor-oleananol apparaissent également lors de la photodégradation. Ce type de molécule provient très certainement de la dégradation du 28-nor-oléan-12-en-3-one, en effet leur structure est très proche. De plus, la cinétique montre que les composés hydroxylés augmentent jusqu'à 200 h d'irradiation, ce qui correspond au temps d'irradiation au bout duquel le 28-nor-oléan-12-en-one a totalement été transformé (figure 94a).

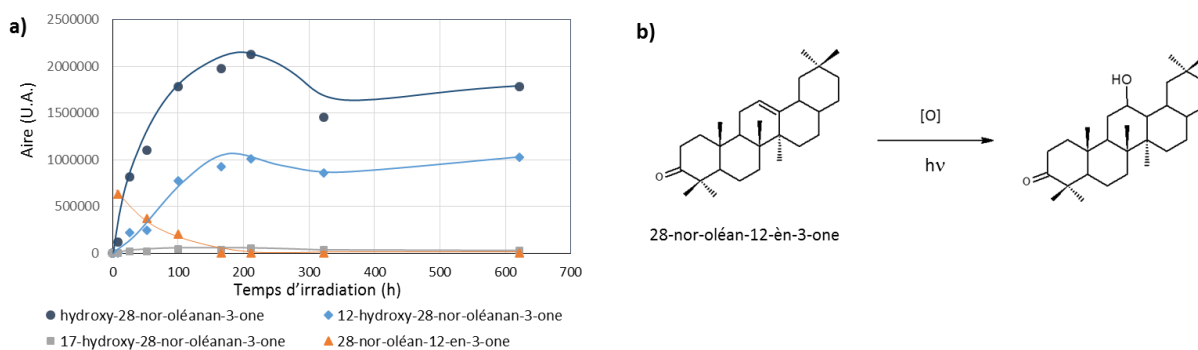


Figure 94. a) Cinétique des nor-oléan-12-en-3-one et hydroxy-28-nor-oléanan-3-ones et b) Proposition de réaction menant à la formation du 12-hydroxy-28-nor-oléanan-3-one

Influence du solvant

La plupart des 3-oxo-nor-oléanol n'apparaissent pas dans nos vernis gras. Ces molécules interagissent certainement de façon particulière avec les molécules présentes dans l'huile. Les cinétiques dans les vernis maigres et les vernis alcooliques sont identiques, l'utilisation d'essence de térébenthine ne semble pas avoir de conséquence sur la formation des composés 3-oxo-nor-oléanol.

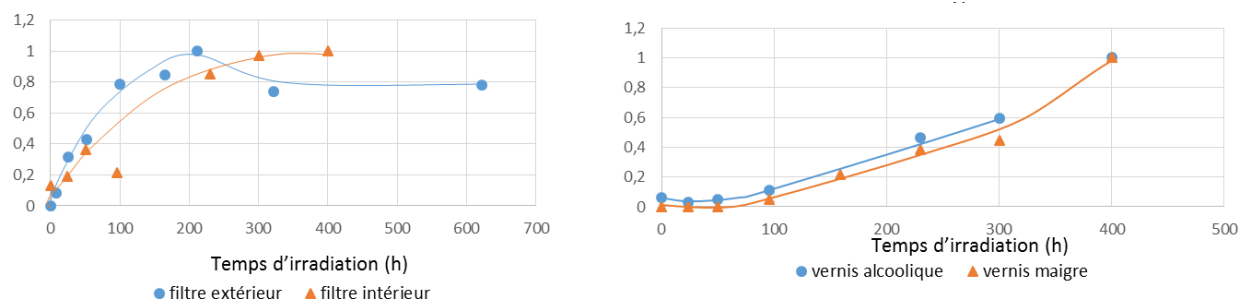


Figure 95. Comparaison de l'évolution cinétique du a) 28-nor-oléanol-3-one et du b) 12-hydroxy-28-nor-oléanol-3-one au cours de l'irradiation en fonction du type de vernis lors d'une irradiation en enceinte suntest (filtre intérieur)

Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Le filtre intérieur permet de baisser la vitesse de formation de l'hydroxy-noroléanolone. Tout comme pour les composés précédents, les UV accélèrent nettement les phénomènes de photo-dégradation.

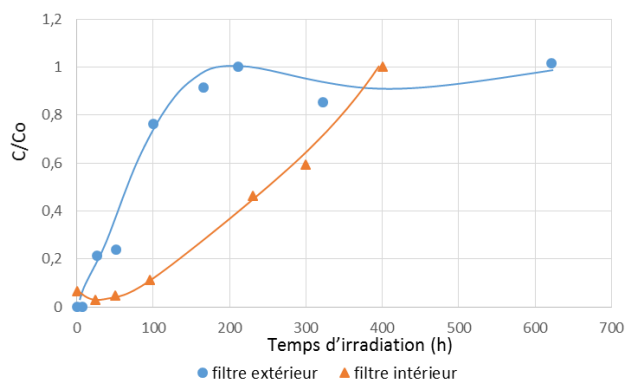


Figure 96. Comparaison de l'évolution cinétique du 12-hydroxy-28-nor-oléanol-3-one en fonction du filtre utilisé lors de l'irradiation

iv Photodégradation des acides (iso)masticadiénoïque

Cinétiques et mécanismes

Les acides masticadiénoïque et isomasticadiénoïque sont totalement dégradés lors des 300 h d'irradiation. La cinétique de disparition de ces composés est très importante pendant les 50 premières heures. Nous n'avons pu identifier les produits de la dégradation de ces molécules. En effet, ces composés peuvent subir différentes scissions partielles ou totales de la chaîne alkyle, laissant de très nombreuses possibilités structurales et réactionnelles.

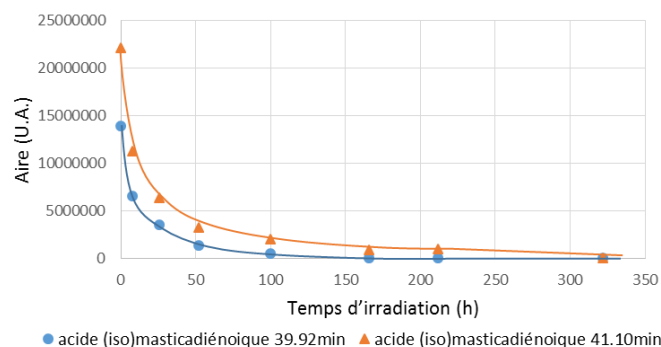


Figure 97. Évolution cinétique des acides (iso)masticadiénoïques au cours de l'irradiation.

Influence du type de vernis

Les acides (iso)masticadiénoïques ont une cinétique de disparition très rapide quel que soit le solvant utilisé. Elle est particulièrement prononcée pour les vernis gras.

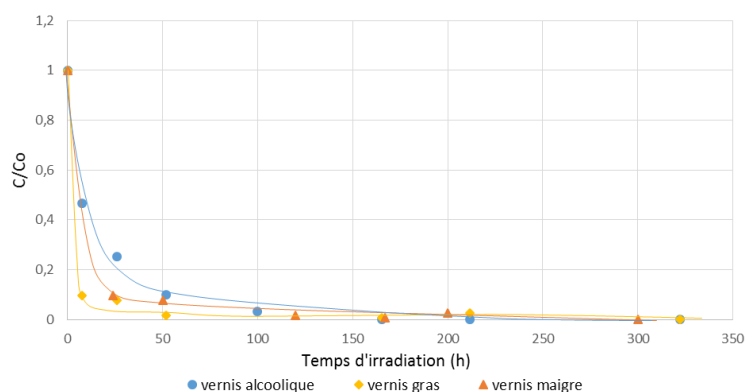


Figure 98. Comparaison de l'évolution cinétique de l'acide (iso)masticadiénoïque au cours de l'irradiation selon le type de vernis.

Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Nous observons la même chose que précédemment : la présence d'UV accélère considérablement la réaction de photodégradation de nos molécules.

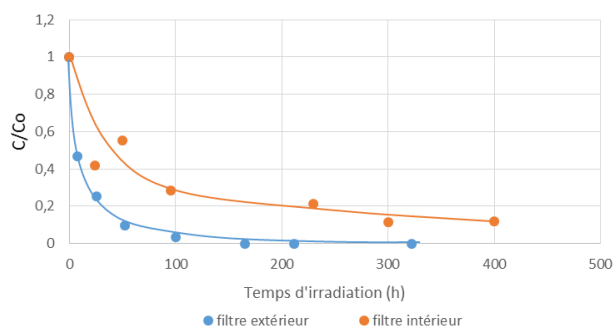


Figure 99. Comparaison de l'évolution cinétique de l'acide (iso)masticadiénoïque au cours de l'irradiation selon le filtre utilisé.

c Importance des processus photochimiques : comparaison avec le vieillissement naturel des résines

Ainsi, lors de la photodégradation du mastic, certains biomarqueurs, les acides moronique, masticadiénoïque et isomasticadiénoïque, se photolysent rapidement de façon totale. On observe alors la formation de nouveaux composés que nous avons traités précédemment.

De la résine mastic provenant de l'usine Bourgeois et récupérée lors de son démantèlement au début du XX^{ème} siècle a été analysée ainsi qu'un vernis maigre à base de mastic confectionné en 2004, à l'aide de la gracieuse participation du conservateur-restaurateur Thierry Martel. Ces résines ont été conservées à l'abri de la lumière et on remarque figure 100 qu'elles ont conservé leurs biomarqueurs (acides moronique, oléanonique et (iso)masticadiénoïque) et qu'aucun des produits de dégradation observés lors de nos expériences n'apparaît. Ceci montre l'importance des processus photochimiques dans l'altération des résines. Par ailleurs, de l'acide moronique a déjà été retrouvé dans des baumes de momie datant de plus de 3000 ans ¹³⁰. L'ensemble de ces résultats nous indique que ces molécules sont de bons marqueurs de l'exposition à la lumière d'une résine mastic.

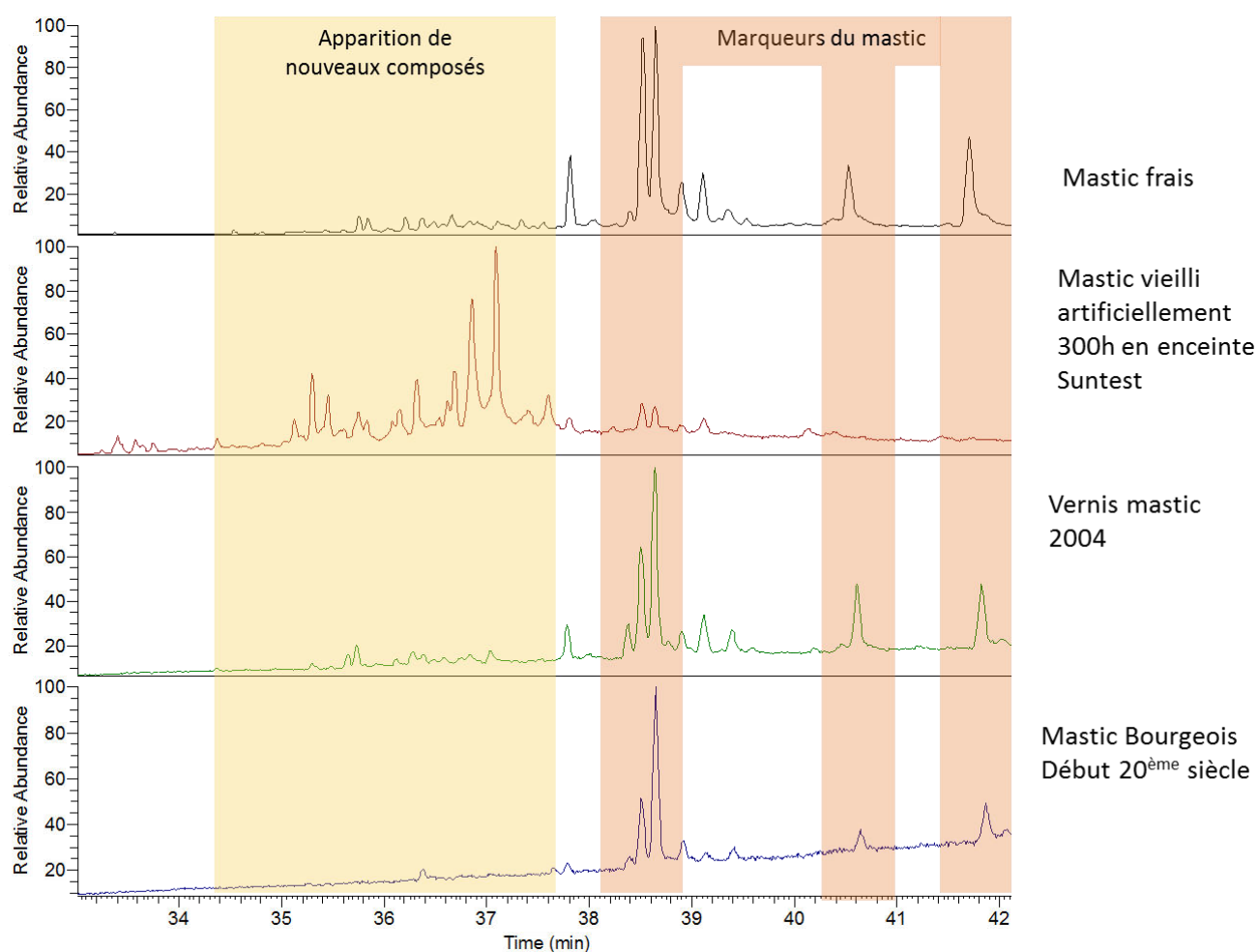


Figure 100. Évolution du chromatogramme du mastic selon différentes conditions de vieillissement (TMS)

II Vernis à base de résine dammar

1 Composition chimique des vernis frais

a Composition des marqueurs chimiques de la dammar après méthylation et triméthylsilylation

Nous avons effectué les trois types de vernis avec de la résine dammar provenant de différentes espèces. De plus nous avons étudié une autre résine dammar, botaniquement différente de la nôtre, provenant du *Shorea javanica*, elle est nommée « dammar SJ » dans la suite de cette thèse. Pour cette résine, une quantification a été effectuée sur les molécules principales, elle est donnée tableau 17.

La dammar est composée principalement de dammaradiénone et des aldéhydes ursolique et oléanolique. On remarque que la dammar présente des dérivés ursane, lupane et dammarane en plus grande quantité, alors que pour le mastic on retrouve majoritairement des dérivés oléanane.

On remarque que l'acide dammarénolique est le pic majoritaire du chromatogramme en méthylation. Dans le cas de la TMS, il s'agit par contre de la dammaradiénone. De nombreux composés ayant une meilleure limite de détection avec la méthode TMS, les autres analyses ont donc été effectuées avec cette méthode de dérivation.

t _R (min)	n°	attribution	% massique
35.82	1	lup-12-én-3-ol	3,9 ± 0,9
36.03	2	3-oxo-lup-20-ène	2,9 ± 0,2
36.18	3	β-amyrine	0,6 ± 0,2
36.42	4	lupénol	0,3 ± 0,2
36.68	5	α-amyrine	1,1 ± 0,1
37.41	6	hydroxydammarane	0,3 ± 0,2
37.61	7	20-hydroxy-3-oxo-D=dammaradiène	0,6 ± 0,3
38.03	8	acide dammarénolique	2 ± 2
38.53	9	acide oléanonique	traces (<1%)
38.66	10	3-hydroxy-dammara-20,24-diène TMS	5,0 ± 0,7
38.8	11	dérivé de l'acide ursénoïque	traces (<1%)
38.97	12	dammara-20-24-dièn-3-one	24,1 ± 0,7
39.29	13	aldéhyde oléanolique	27,4 ± 0,9
39.45	14	nor-α-amyrone	traces (<1%)
39.77	15	dérivé 12-oléanène	9,2 ± 1
40.08	16	aldéhyde ursolique	21,7 ± 1,6
42.57	17	Inconnu	traces (<1%)
43.01	18	Composé dammarane	0,8 ± 0,3

Tableau 17. Attribution des pics principaux du chromatogramme de la dammar *Shorea javanica* (TMS)

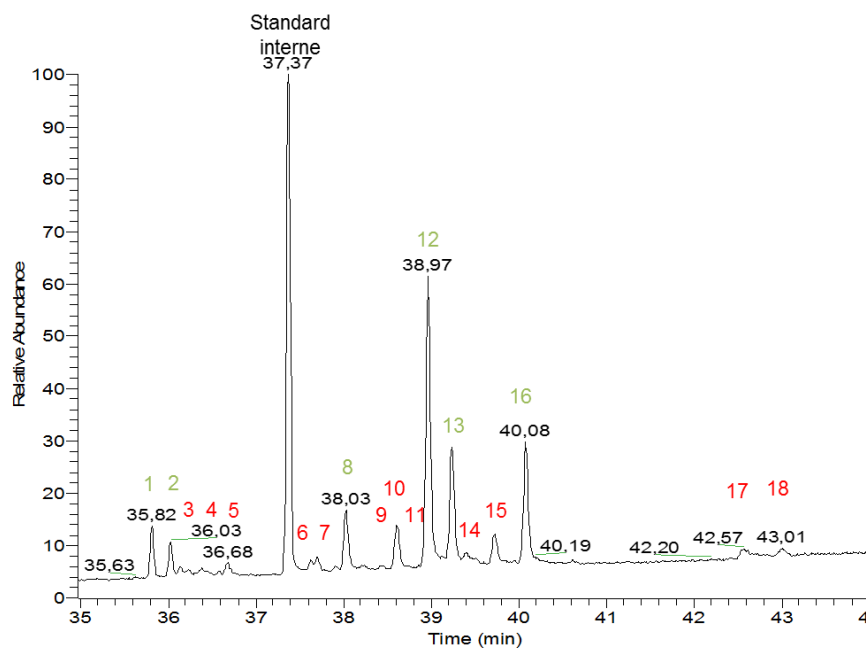


Figure 101. Chromatogramme CPG-SM de la dammar d'origine *Shorea javanica* (TMS)

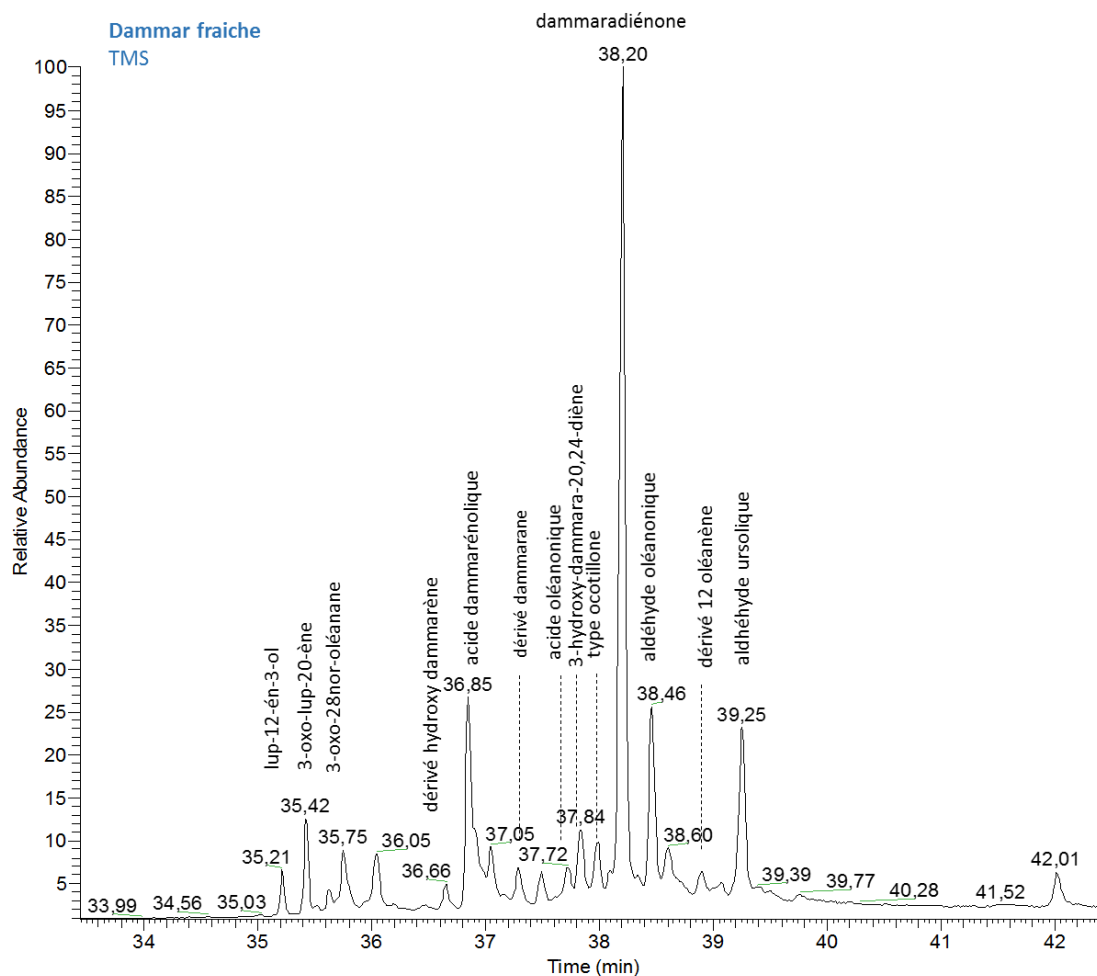


Figure 102. Chromatogramme et attribution des principaux pics de la dammar après triméthylsilylation

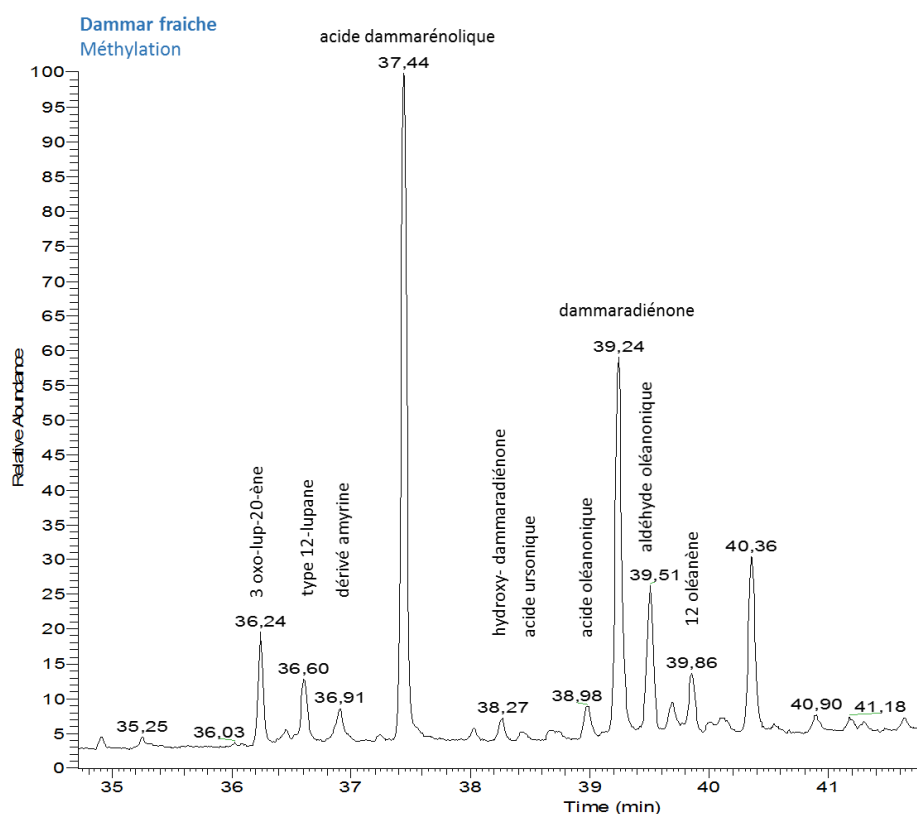


Figure 103. Chromatogramme et attribution des principaux pics de la dammar après méthylation

b Influence du solvant utilisé pour la confection du vernis

i Marqueurs chimiques des solvants

Tout comme pour le mastic, nous observons dans le vernis maigre et le vernis gras des molécules caractéristiques de l'essence de térébenthine et de l'huile respectivement, des sesquiterpènes et des acides gras (cf mastic I.1.b).

ii Influence des solvants utilisés sur la dissolution des marqueurs chimiques de la dammar

Selon le solvant utilisé, il est possible d'observer des différences dans les chromatogrammes de nos vernis. Cependant, elles se jouent sur des composés ayant des pics de faible intensité comme il est possible de voir en figure 104 et tableau 18.

Ainsi certains composés comme le 12-hydroxy-dammaradiénone n'apparaissent pas dans le vernis gras. On remarque aussi une intensité relative de l'aldéhyde oléanonique plus intense dans le cas des vernis alcoolique et maigre. Cette observation rejoint celle effectuée pour le mastic : l'alcool et l'essence de térébenthine semblent permettre de mieux solubiliser les triterpènes cétoniques que l'huile.

Partie IV : Étude moléculaire des vernis à la résine triterpénique frais et vieillis

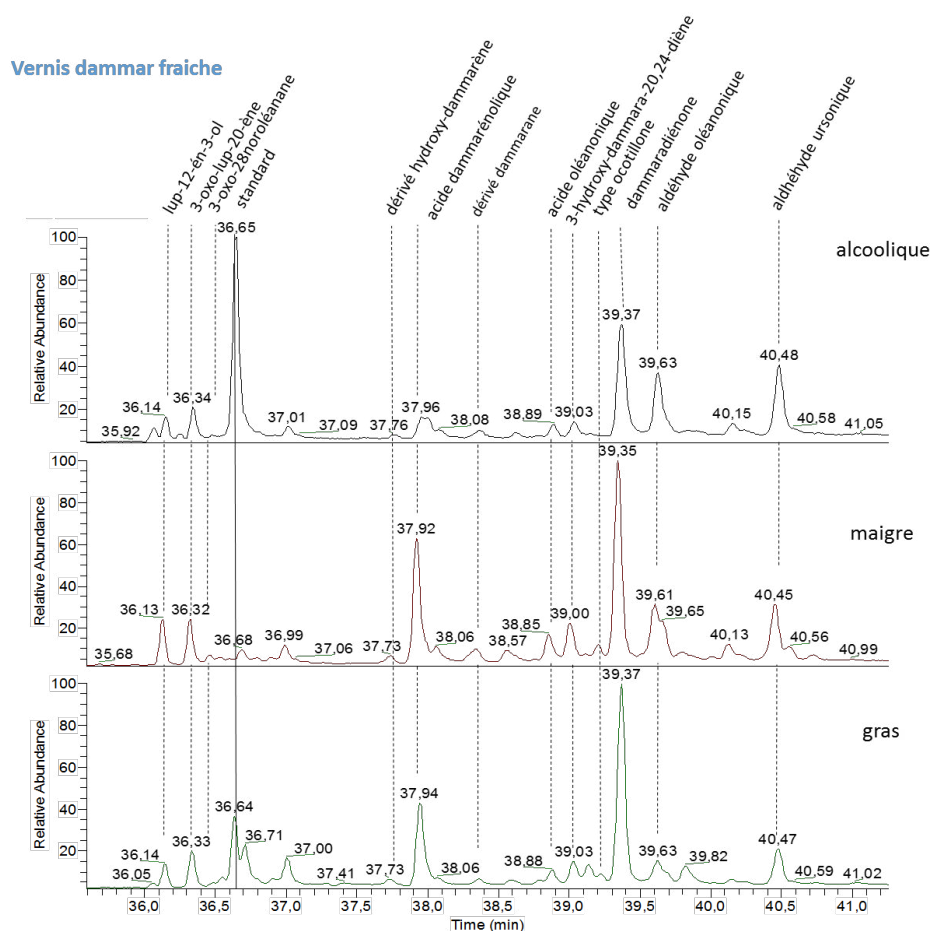


Figure 104. Comparaison des chromatogrammes et de la composition des différents vernis à la dammar après triméthylsilylation (standard : tétratriacontane).

t _R (min)	Attribution	alc.	maigre	gras	Mw	Autres pics
14,87	cis-muurola-3,5-diène	x	x		204	161, 119, 105, 91
19,08	Hydroxy-cis-muurola-5,3-diène	x	x		292	277, 249, 202, 187, 159, 131, 105, 91
36,06	silostérol	x	x	x	486	396, 357, 255, 213, 163, 145, 73
36,14	lup-12-èn-3-ol	x	x	x	498	455, 408, 365, 297, 204, 189 , 161, 91
36,34	3-oxo-lup-20-ène	x	x	x	424	381, 313, 205 , 189, 161, 109, 91
36,46	β-amyrine	x		x	498	393, 218, 203 , 189
36,58	3-oxo-28-nor-oléanane	x	x	x	410	395, 204 , 189 , 175 , 133, 105
36,76	Composé de type hydroxy-dammarane	x		x	512	482, 470, 379, 257, 204, 189 , 175, 134
37,01	n.i.	x	x	x	498	410, 409, 218, 204, 175, 134, 91
37,92	acide dammarénolique	x	x	x	512	468, 443, 431, 367, 293, 215, 203, 161, 147, 109, 93
38,24	lupénone	-		-	424	409, 355, 299, 216, 205 , 189
38,89	acide oléanonique	-	x	-	526	511, 408 , 393, 306, 203 , 202 , 187, 132, 117
39,03	3-hydroxy-damara-20,24-diène	-	x	-	498	429, 385, 339, 279, 203, 189 , 161, 109
39,13	composé de type ocotillone	x		X	?	399, 313, 205 , 175, 143 , 107
39,37	dammaradiénone	X	x	X	424	355, 311, 298, 254, 205, 109, 67
39,63	aldéhyde oléanonique	x	x	x	438	409, 232, 203 , 133
39,83	nor-α-amyrone	-		x	426	357, 313, 207, 189, 161, 109, 95, 67
40,48	aldéhyde ursolique	x	x	-	438	409, 320, 203, 187, 133

Tableau 18. Liste des composés présents dans la dammar fraîche (TMS)

2 Impact du vieillissement photochimique

a Marqueurs chimiques de dégradation des solvants

Dans le cas de la dammar, nous observons des marqueurs de dégradation des solvants identiques à ceux du mastic (cf. I.2.a.)

b Marqueurs chimiques de dégradation de la résine dammar

Les vernis alcooliques et maigres étant similaires, seuls les vernis alcooliques et gras ont subi un vieillissement de 300h en enceinte d'irradiation avec suivi cinétique.

i Identification

Les molécules identifiées dans la résine dammar vieillie photochimiquement sont données en figures 105. Les molécules apparaissant lors de la photodégradation sont citées en tableau 19. Les identifications effectuées après méthylation peuvent être retrouvées en annexe 5.

Lors du vieillissement artificiel en enceinte d'irradiation Suntest, de nombreux produits de dégradation apparaissent dans la dammar. Les composés de plus faible poids moléculaire peuvent avoir été formés par scission de certaines de nos molécules. On note aussi la présence de nouveaux produits hydroxylés et de type seco comme observé pour la résine mastic. En parallèle, la dammaradiénone dont le pic possédait une intensité relative majoritaire sur les chromatogrammes de vernis frais a une intensité relative beaucoup plus faible après dégradation. Au contraire l'acide dammarénolique et le composé S' (figure 106) sont devenus des pics majoritaires comme dans le cas de la mastic.

Les composés de type lupane et amyryne sont pour leur part toujours présents ce indique leur bonne stabilité au cours des processus de photodégradation. Le signal du composé de type ocotillone a une intensité très importante dans le cas du vernis gras mais pas dans le cas du vernis alcoolique. La présence d'huile favorise donc la stabilité de ce type de structure.

L'acide dammarénolique n'apparaissait pas dans le mastic vieilli alors que sa forme fraîche contient de la dammaradiénone. Cette absence peut être expliquée par les différentes interactions provoquées par l'entourage, qui peuvent favoriser une dégradation par rapport à une autre. De plus la dammaradiénone se conserve assez bien dans la mastic, les autres molécules sont certainement plus sensibles aux oxydations. Ainsi il semblerait que nous puissions définir l'acide dammarénolique comme marqueur de la dammar : on l'observe dans la dammar fraîche et la dammar vieillie et il lui est caractéristique.

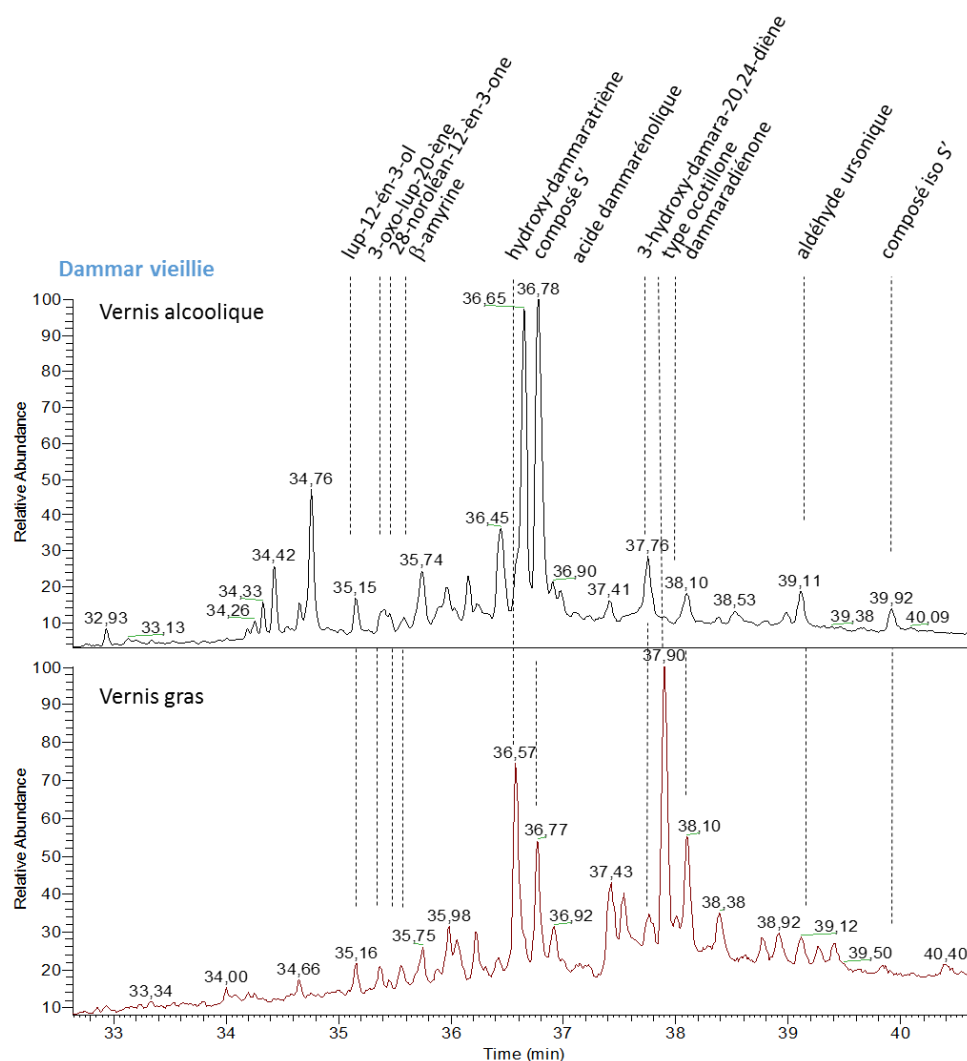


Figure 105. Chromatogrammes des vernis dammar après 300 h d'irradiation (équivalent 38 ans musée) (TMS)

t _R (min)	attribution	alc.	gras	Mw	Autres pics
28,76	n.i.	x		370	299, 161, 105, 191, 149, 109, 95
28,84	n.i.	x			299, 191, 149, 129, 95
29,13	n.i.	x		389	361, 323, 259, 233, 215
34,65	3-oxo-28-nor-oléanan-ol	x	x	500	485, 410, 355, 243, 204, 175, 134, 105
34,78	3-oxo-28-nor-oléanan-ol	x		500 ?	456, 441, 355, 243, 215, 204, 189 , 175, 134, 91
36,16	n.i.	x		572	557, 482, 454, 409, 320, 241, 203 , 187, 133
36,57	hydroxy-dammaratriène*	x	X	496	391, 255, 216 , 203, 161, 107
36,65	Composé S'	X	-	470	427, 401 , 359, 251, 189, 149, 109
36,79	acide dammarénolique	X	x	512	469, 443, 431, 307, 215, 175, 133, 119
37,76	3-hydroxy-damara-20,24-diène	x	x	498	429, 385, 339, 279, 203, 189 , 161, 109
39,92	Composé iso S'	x		470	455, 427, 401, 329, 298, 189 , 149

Tableau 19. Liste des produits de dégradation apparaissant lors de l'irradiation pour les vernis dammar (TMS).

*groupement hydroxyle sur la chaîne dammarane

ii Photodégradation des composés dammarane

L'étude cinétique de la résine dammar permet de mieux observer la disparition très rapide des composés majoritaires comme la dammaradiénone. La diminution de la concentration en dammaradiénone s'accompagne de l'augmentation de ses dérivés, en particulier de l'acide dammarénolique. La cinétique de disparition est tout d'abord très rapide jusqu'à un maximum après 150 heures d'irradiation (figure 106a). Ceci semble indiquer la présence de réactions de photolyse secondaires impliquant ces nouveaux composés. L'oxydation de la dammaradiénone conduit ainsi à la formation de l'acide dammarénolique et d'autres formes oxydées comme montré en figure 106b).

L'acide dammarénolique est formé par mécanisme de photo-oxydation mettant en jeu la réaction de Norrish de façon analogue aux acides moronique et oléanonique présents dans la résine mastic (cf. I.2.b.ii.). Comme démontré en figure 106a, cette forme seco est privilégiée par rapport à la forme simplement hydroxylée.

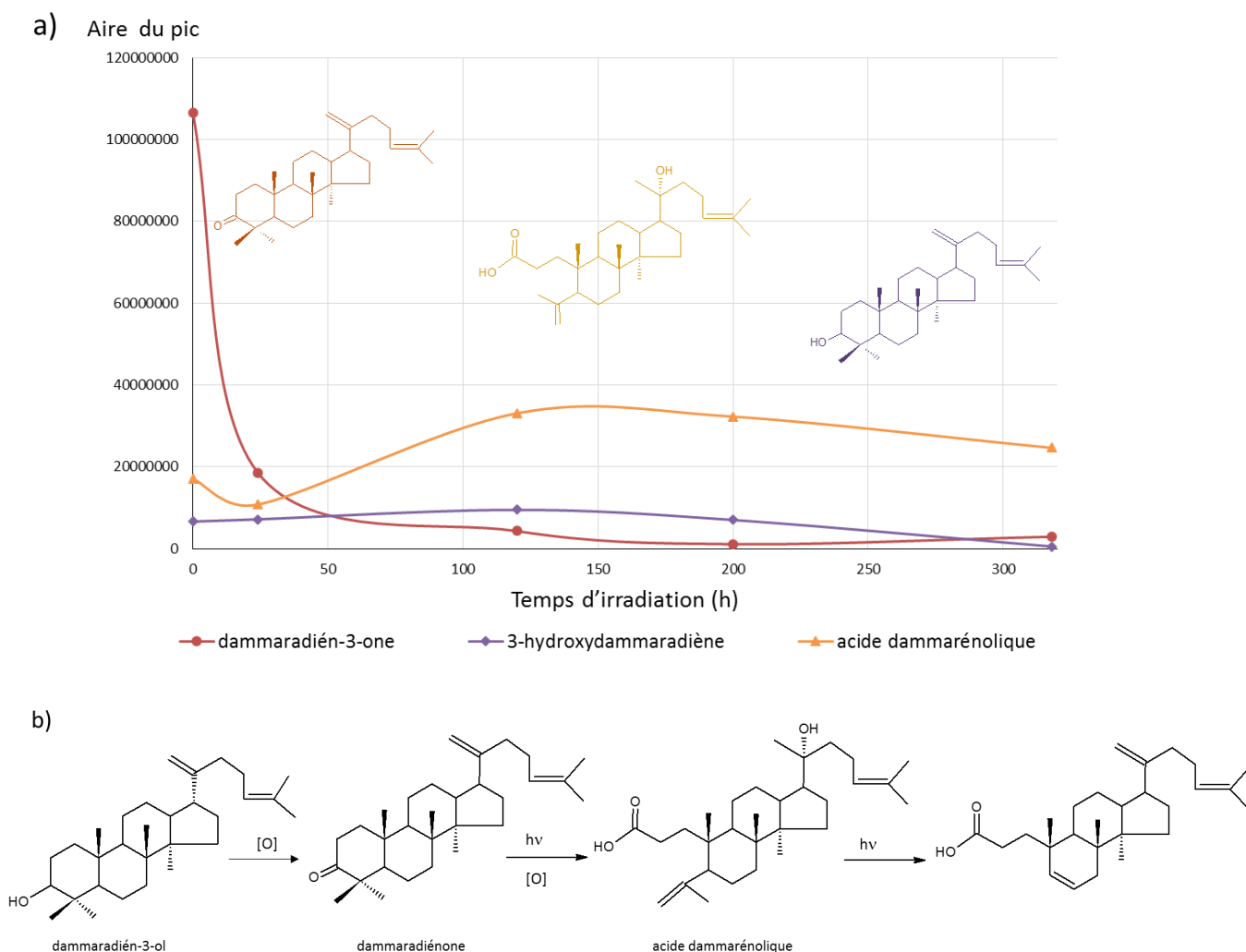


Figure 106. a) Évolution cinétique de la dammaradiénone et de deux de ses dérivés oxydés présents dans la dammar ; b) Proposition de schéma des réactions de dégradation de la dammaradiénone en certains de ses dérivés.

Influence du type de vernis

La dégradation de la dammaradiénone fait intervenir deux types de cinétiques très différentes pour les vernis gras et alcooliques : une dégradation rapide dès les premières heures d'irradiation dans le cas du vernis alcoolique et une dégradation secondaire commençant après 150 h d'irradiation dans le cas du vernis gras (Figure 107).

De plus, les dérivés oxydés de la dammaradiénone dans le vernis gras ne sont pas dans les mêmes proportions que pour le vernis alcoolique (figure 105). Nous avons donc observé l'évolution cinétique de l'acide dammarénolique (figure 107b). La différence entre les deux types de vernis est assez faible. Nous pouvons donc supposer que l'acide ne provient pas uniquement de la dammaradiénone. Il existe de nombreux dérivés du dammaradiène dans la résine dammar fraîche, il est ainsi difficile de connaître les composés conduisant à la formation de l'acide dammarénolique.

Le comportement des vernis est donc fortement lié au solvant utilisé. Celui-ci peut conduire à des réactions de dégradation plus lentes ou favoriser certaines voies de dégradation. Ceci implique une forte variation des proportions finales en terpènes d'un vernis à un autre.

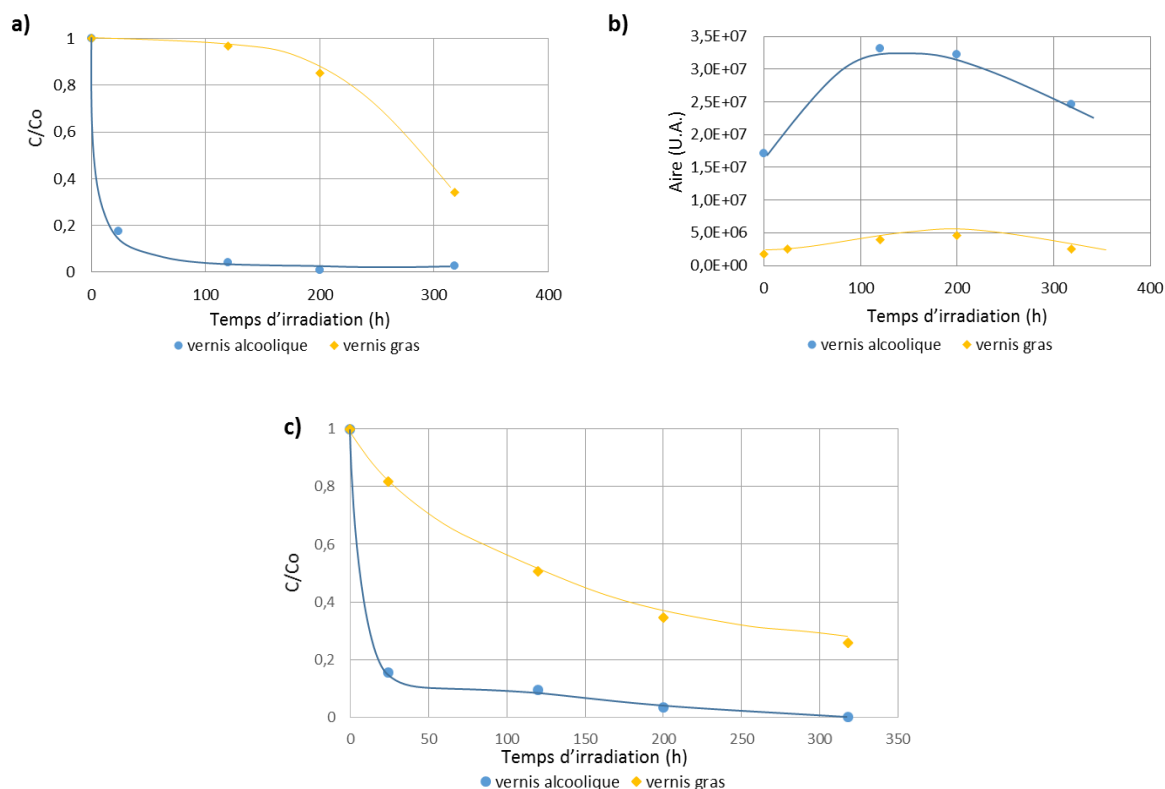


Figure 107. Comparaison de l'évolution cinétique de différents composés majoritaires des vernis dammar selon le type de vernis : a) dammaradiénone, b) acide dammarénolique, c) 3-hydroxy-dammaradiène.

3 Importance des processus photochimiques : comparaison avec le vieillissement naturel des résines

Nous avons pu étudier de la résine dammar Bourgeois du début du XX^{ème} et la comparer à notre vernis frais et à des vernis datant de différentes années de 2008 à 2004, fournis par un restaurateur de la région, Thierry Martel. Les dammars n'ont pas forcément la même origine car il existe de nombreuses espèces conduisant à des compositions potentiellement différentes⁴⁸. Cependant, on observe peu ou pas de dégradation naturelle au cours de leur stockage à l'obscurité à température ambiante. En effet,

les biomarqueurs dammarane, lupane et ursane sont toujours présents, même après une centaine d'années de conservation. Les mécanismes photochimiques sont donc prépondérants dans les changements moléculaires observés lors de l'irradiation de la résine dammar. De plus, ces observations confirment l'hypothèse que la photodégradation est un phénomène prépondérant au cours de l'altération des vernis à tableaux.

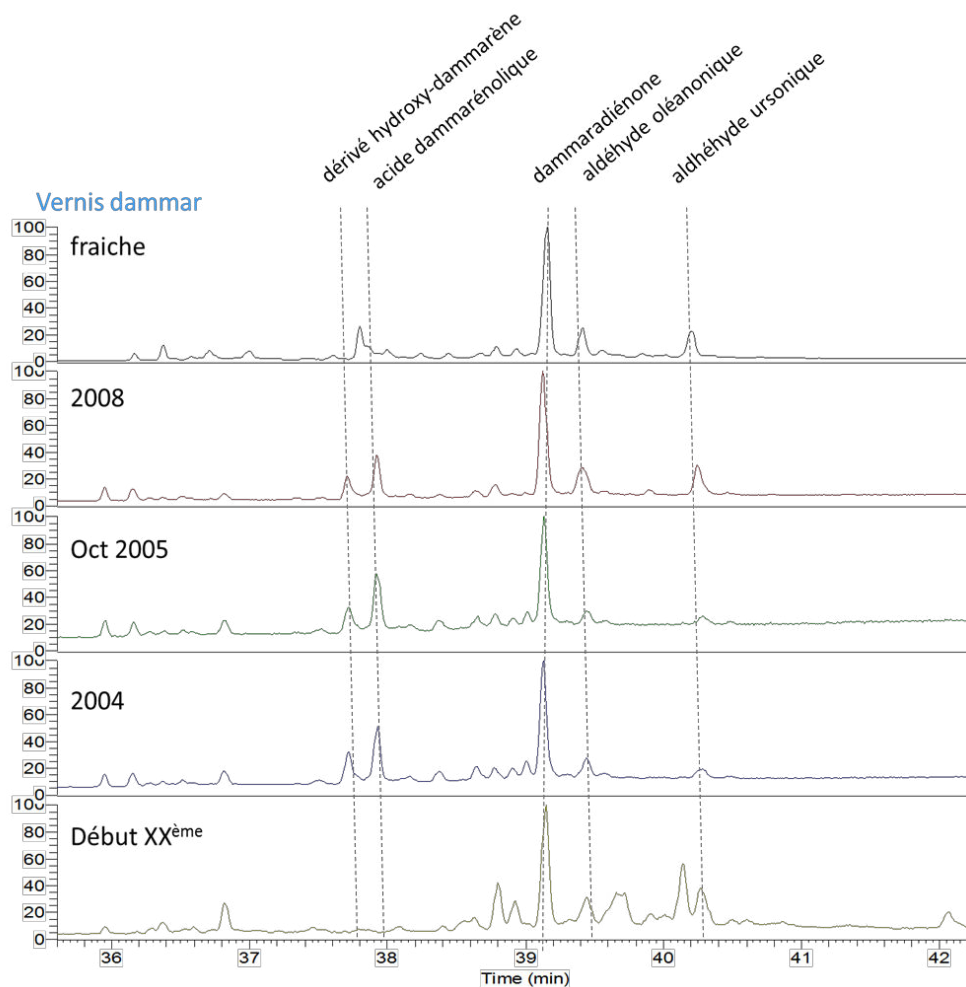


Figure 108. Comparaison des chromatogrammes de dammar datant du début du XX^{ème} à nos jours (TMS)

III Conclusion

Le mastic et la dammar sont toujours utilisées de nos jours par les peintres et restaurateurs, il est par conséquent important de bien connaître leur comportement vis-à-vis de la photodégradation. De plus, la dammar étant seulement employée en Europe depuis la fin du XVIII^{ème} siècle, sa présence peut permettre parfois de repérer une restauration passée. Il est donc primordial d'être capable d'identifier ces résines aussi bien fraîches que dégradées.

Le mastic et la dammar frais présentent de nombreuses molécules communes : acide oléanonique, dammaradiénone, β -amyrine... Cependant le mastic possède des biomarqueurs spécifiques tels l'acide moronique, l'acide masticadiénoïque et l'acide isomasticadiénoïque, caractéristiques de cette résine. La distinction reste ainsi assez aisée.

Cependant, ces marqueurs disparaissent lors du vieillissement ainsi qu'une partie des molécules présentes dans les vernis frais. Les molécules formées sont, pour la plupart, le résultat de différentes oxydations et clivages. La présence de dérivés de type seco provient de l'oxydation par réaction de Norrish conduisant à l'ouverture du cycle A de nos composés cétoniques en C₃. Ces composés paraissent être de bons marqueurs de dégradation des résines triterpéniques. Cependant, aucune étude ne mentionne leur présence dans les vernis anciens dans la littérature. Dans le cas du mastic, nous avons notamment montré que ces réactions ne se produisaient pas ou très peu dans les vernis maigres et gras. La plupart des vernis à tableaux comprenant de l'huile, ceci pourrait permettre d'expliquer l'absence des dérivés seco dans les vernis anciens étudiés. Nous pouvons également considérer d'autres marqueurs de dégradation de nos résines triterpéniques. La présence de plusieurs composés de type 3-oxo-28-nor-oléanol est caractéristique de la présence de mastic vieilli, composés absents dans la dammar. De plus, la dammar peut s'identifier par la présence d'acide ursolique et de ses dérivés, d'un grand nombre de dérivés de la dammaradiénone et de composés de type lupène et amyrine. Les identifications des résines doivent donc prendre en compte la présence d'un lot de marqueurs chimiques plutôt que celle d'une molécule isolée.

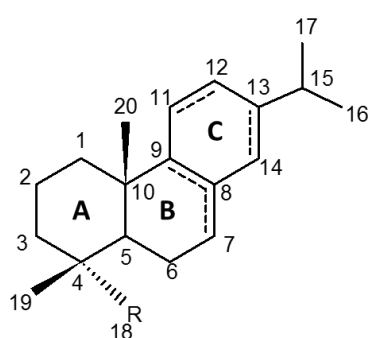
Il apparaît que le solvant utilisé dans la confection des vernis a une forte influence au niveau de la photodégradation des composés. En effet, certaines voies de dégradations sont favorisées et changent fortement les cinétiques de dégradation ou d'apparition. Les biomarqueurs et marqueurs de dégradation provenant du solvant sont également retrouvés. Ces informations permettent de connaître la nature du solvant utilisé afin d'avoir une meilleure approche de la technique utilisée par le peintre, de mieux comprendre son savoir-faire et ses intentions esthétiques. Le choix du solvant a aussi un effet sur la plasticité *via* la formation de systèmes réticulés complexes. On peut notamment observer ce phénomène visuellement par la différence des craquèlements apparaissant à la surface des vernis.

L'irradiation dans les conditions d'irradiation d'intérieur (derrière une vitre en verre) ralentit les cinétiques de dégradation. Cependant, ceci n'est pas suffisant pour empêcher le phénomène de photodégradation.

Partie V Spectrométrie de masse des terpènes

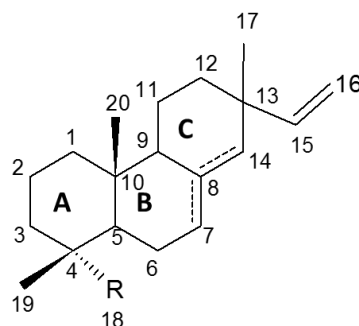
I Diterpènes

L'étude de la fragmentation en spectrométrie de masse SM et SM/SM permet de déterminer la structure de la plupart des molécules présentes. Tous les spectres de masses de cette partie ont été effectués après triméthylsilylation. Dans ce cas, nous observons des pertes de -118 pour les groupements carboxyles (-COOTMS) qui partent généralement avec un hydrogène positionné en bêta ou gamma (possibilité de formation d'une double liaison) et -90 pour les groupes hydroxyles (-OTMS). De plus, les résines ont également été étudiées après méthylation, ce qui permet de déterminer facilement la présence de groupements hydroxyle ou carboxyle par comparaison des temps de rétention des spectres. Dans le cas des méthylations, les pertes les plus courantes conduisent à des diminutions de masse de 32 pour les groupements $-OCH_3$ et 60 pour les fonctions $-COOCH_3$. Les molécules majoritaires présentent une masse moléculaire de $374g/mol^{-1}$. L'étude de leurs fragmentations et la comparaison à des standards nous a permis de les identifier. Nous avons également étudié leur fragmentation par différentes méthodes. Ceci a permis de définir des critères d'identification des différentes familles de molécule par SM/SM.



R=Me Structure abiétane

R=H Structure nor-abiétane



R=Me Structure pimarane

R=H Structure nor-pimarane

Figure 109. Structures des diterpènes principalement abordées dans cette partie.

La fragmentation générale des diterpènes de type abiétane et pimarane est régie par la position des doubles liaisons et groupements fonctionnels sur les cycles A, B et C et non par la nature du ou des groupements en C₁₃. Dans une première partie, nous nous intéresserons ainsi aux composés présentant des doubles liaisons sur le cycle B, puis à ceux n'en présentant pas. Nous parlerons ensuite des composés présentant 2 ou 3 doubles liaisons sur un même cycle, de leurs dérivés hydroxylés, et enfin sur les critères de différenciation entre pimaranes et abiétanes. Nous nous pencherons finalement sur l'identification des composés de type nor-abiétanes et nor-pimaranes.

1 Diterpènes avec une double liaison sur le cycle B

Ces composés présentent des fragmentations similaires dominées par les fragments $m/z = 241$ et 256 comme indiqué en figure 110. La fragmentation est donc bien régie par la présence d'une double liaison sur le carbone 7 du cycle B empêchant toutes les réactions de coupure de ce cycle.

Les spectres réalisés avec 17eV d'énergie d'ionisation montrent bien que ces fragments sont issus des mécanismes de fragmentation prépondérants pour ce type de molécule et à l'origine de la plupart des autres ions fragments.

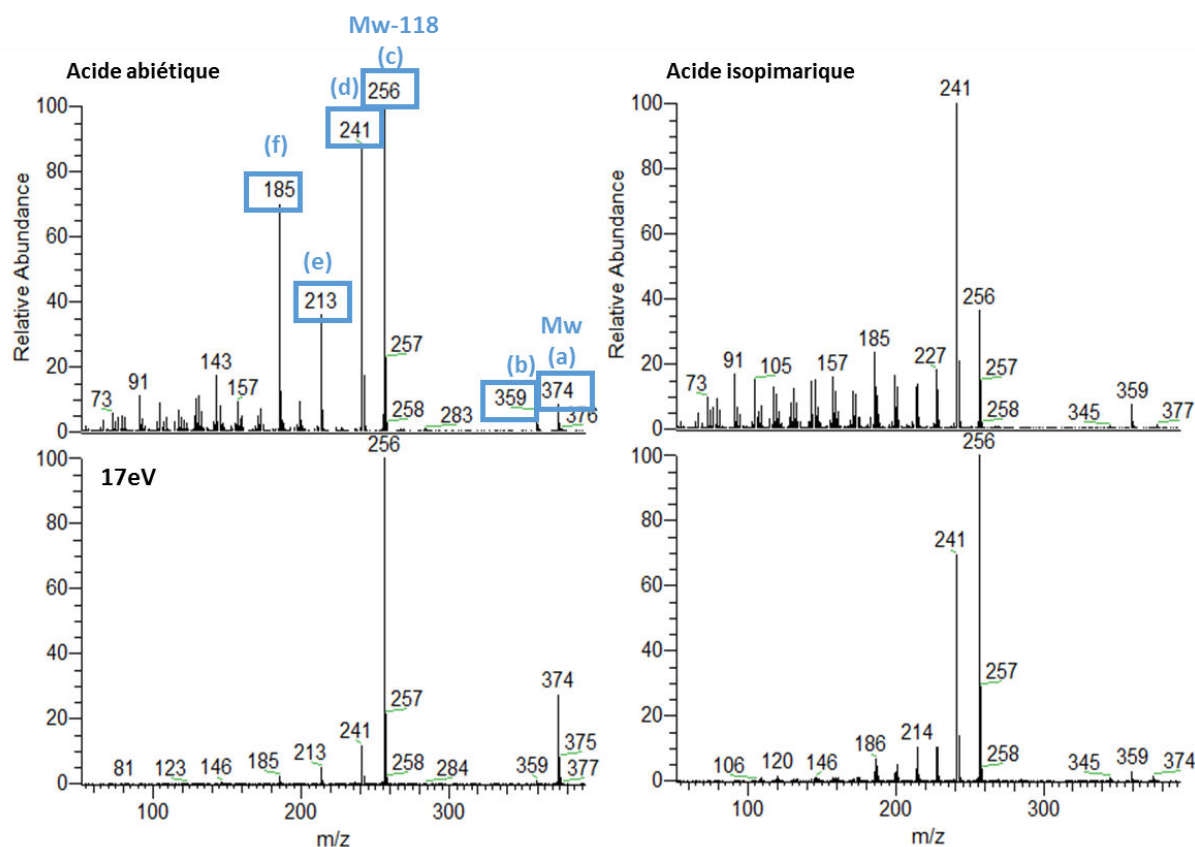


Figure 110. Spectre de masse des acides abiétique et isopimarique avec deux énergies d'ionisation : 17 eV (en bas) et 70 eV (en haut)

La réaction de fragmentation se déroule en deux étapes de perte de la fonction $-\text{COOTMS}$ et déméthylation conduisant au fragment (d) comme indiqué en figure 111. Il est à noter que pour l'acide isopimarique, les fragments (b) et (d) sont plus importants que pour l'acide abiétique. Ceci provient très certainement du fait que, pour cette molécule, la déméthylation peut également avoir lieu sur le C_{17} conduisant à la diminution de la formation du fragment (c). Ces réactions ont été validées par l'étude des spectres après méthylation (cf annexe 6), dans ce cas on a : m/z (a) = 316 et m/z (c) = 301.

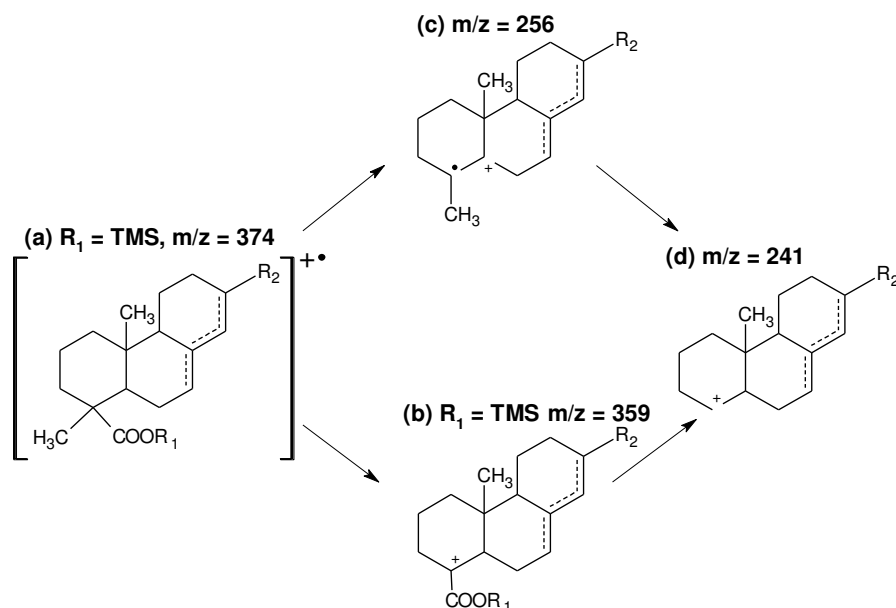


Figure 111. Schéma de la fragmentation commune à tous les pimaranes et abiétanes

La dégradation du fragment 241 conduit notamment à la formation des fragments 213 et 185, comme démontré par des expériences SM/SM ciblant les ions 256 et 241 (figure 113). On peut facilement expliquer la formation de ces fragments par les réactions données en figure 112. Ces fragments sont stabilisés par la mésomérie avec la double liaison en position C₇. Ceci explique leur importance pour ces molécules. De plus, le fragment (d) étant plus faible pour l'acide isopimarique, on observe une répercussion sur les fragments (e) et (f).

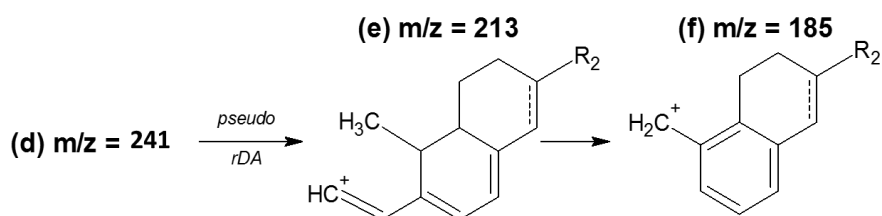


Figure 112. Schéma de la fragmentation du fragment (d) des abiétanes et pimaranes

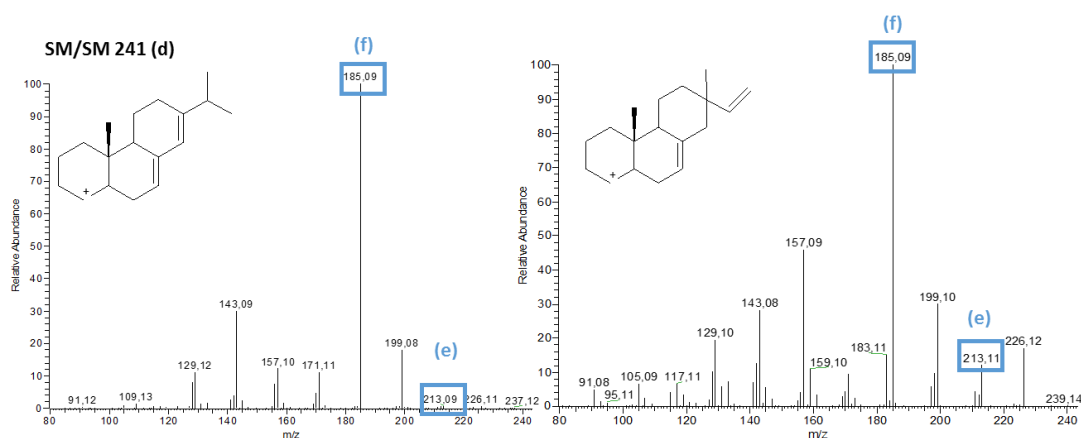


Figure 113. Spectres SM/SM de l'ion 241 de l'acide abiétique (gauche) et de l'acide isopimarique (droite)

2 Diterpènes sans double liaison sur le cycle B

Ces composés sont caractérisés par des ions 121, 105 et 91 importants (figure 114). Cette fragmentation semble donc être caractéristique de l'absence de double liaison sur le cycle B. La fragmentation décrite en figure 111 se déroule également avec la formation de fragments à $m/z = 256$ ou 257 et 241. Il faut souligner le fait que certains ions se retrouvent à ± 1 en fonction de la technique utilisée (SM à différentes énergies d'ionisation, SM/SM). Ceci peut être dû à la conservation du radical sur la molécule ou à différents mécanismes de transfert d'hydrogène.

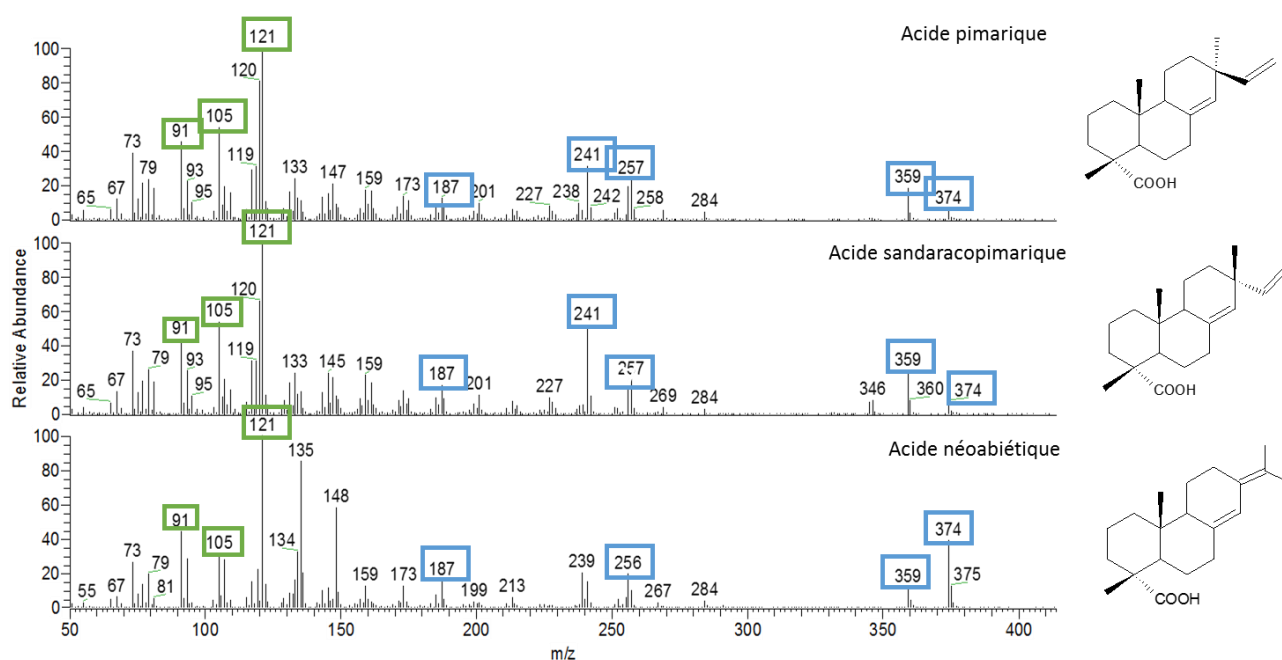


Figure 114. Spectres de masse des acides pimarique, sandaracopimarique et néoabiétique.

Les spectres obtenus à 17 eV permettent de mettre en évidence deux voies de fragmentation majoritaires : (i) la voie décrite en figure 111, (ii) une voie conduisant à la formation d'un fragment à $m/z = 121$. Ceci est visible pour toutes les molécules (cf pimaranes en figure 115 et acide néoabiétique en annexe 6). On observe ainsi les ions de (a) à (f) décrits en partie I.1. et les autres m/z issus de leur dégradation (autour de 175, 159, 148, etc.).

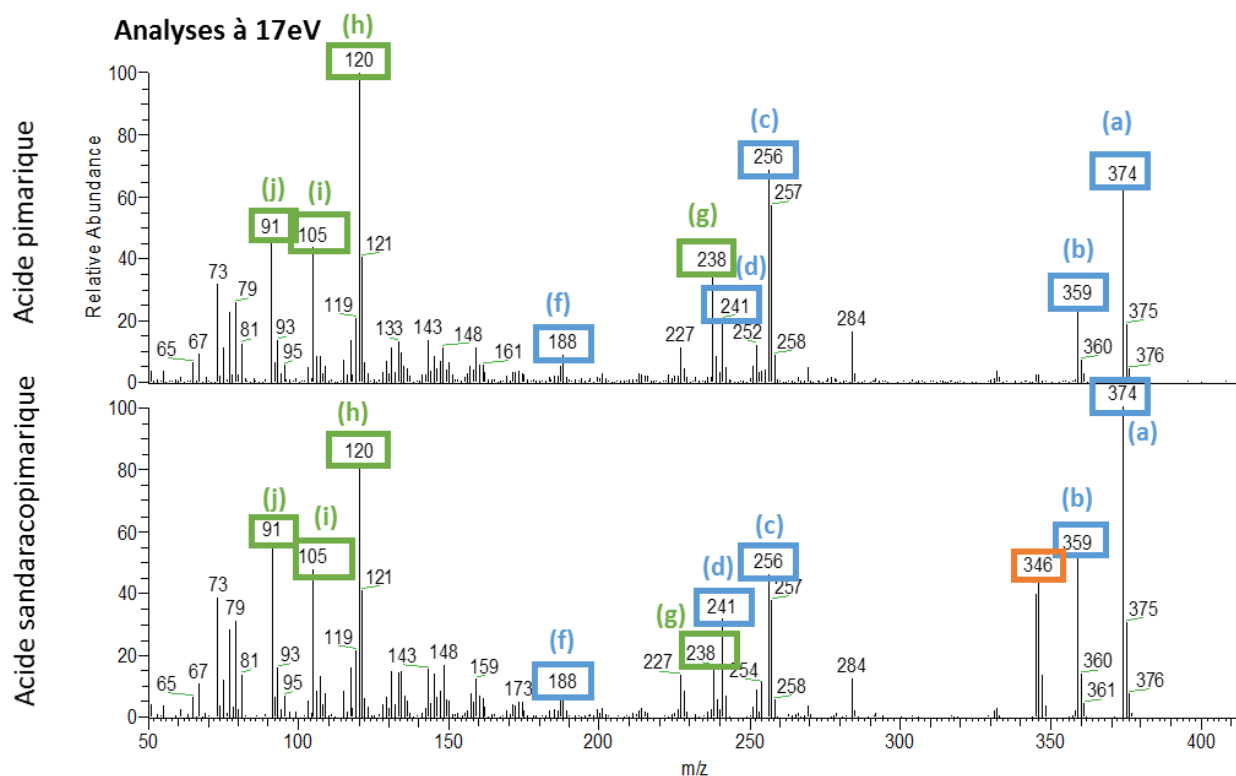


Figure 115. Spectres de masse des acides pimarique (haut) et sandaracopimarique (bas) à 17eV

L'ion fragment majoritaire (h) à $m/z = 121$ (120 pour 17 eV) est donc une spécificité liée à la double liaison en $C_8=C_{14}$ permettant l'ouverture du cycle B ¹⁰³. Des expériences en SM/SM sur les ions 256 et 241/239 (figure 116) ont montré que ces ions ne conduisaient pas à la formation du fragment (h) et dérivés. Un mécanisme vraisemblable de formation de (h) fait intervenir un fragment intermédiaire (g) à $m/z = 238/239$ (180 lors d'une méthylation). Les réactions de fragmentation proposées sont données en figure 117b. Il est important de noter que cette réaction n'est possible que si le cycle B ne comporte aucune double liaison et que la double liaison du cycle C est positionnée en C_8 . Afin de valider cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences SM/SM sur les ions 238 et 239. Comme montré sur la figure 117a, ces ions se fragmentent en ion 120/121, ce qui valide notre mécanisme de fragmentation. De plus, les expériences SM/SM sur l'ion 121 ont, elles, montré que cet ion se fragmentait majoritairement en 105 et 95.

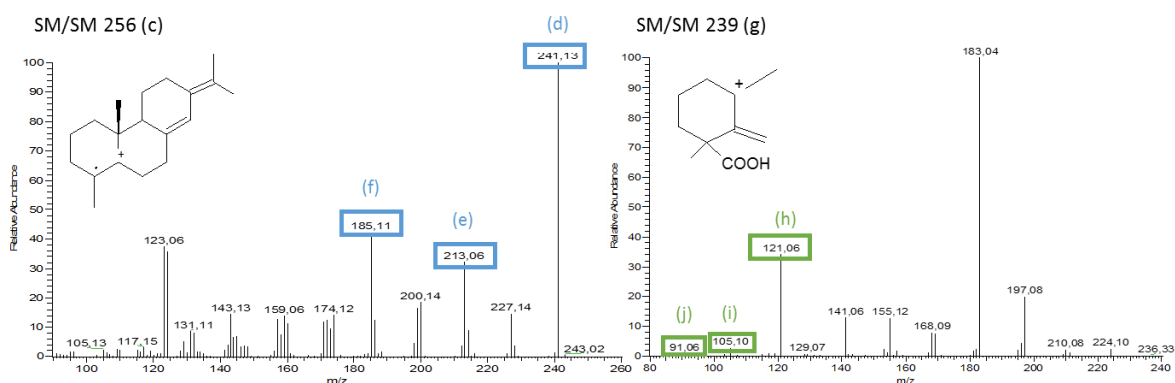


Figure 116. Spectres SM/SM des ions (c) et (g) de l'acide néoabiétique.

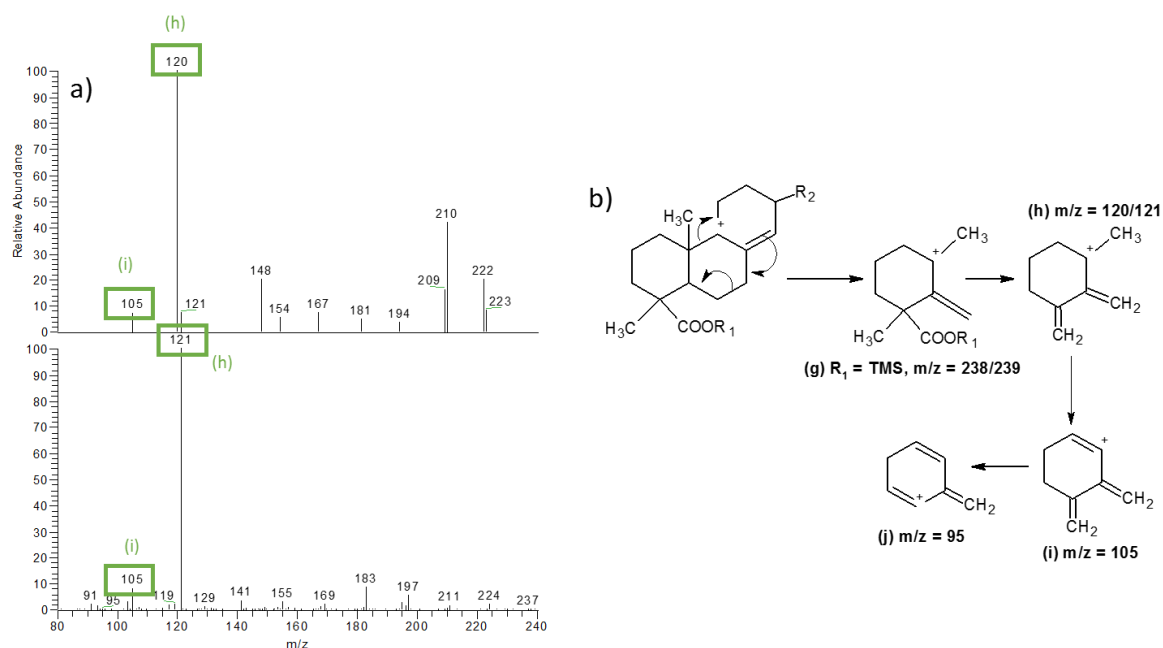


Figure 117. a) Spectre de masse SM/SM des ions 238 de l'acide pimérique (en haut) et 239 de l'acide néoabiétique (en bas), b) Proposition de schéma réactionnel pour la formation de l'ion 121

Enfin, les acides pimérique et sandaracopimérique diffèrent uniquement par leur géométrie et ont, par conséquent, des spectres de masse proches. Cependant, l'acide sandaracopimérique présente un groupement vinylique dans le même plan que la fonction alcool dérivée. Ceci semble favoriser son départ et la formation du fragment à $m/z = 346$, particulièrement visible après triméthylsilylation (ion 288 lors d'une méthylation) et énergie d'ionisation à 17 eV comme visible en figure 115.

3 Diterpènes contenant deux ou trois doubles liaisons sur un même cycle

L'acide palustrique, l'acide déhydroabiétique (DHA) et l'acide déhydro-déhydroabiétique (DH-DHA) possèdent respectivement deux et trois doubles liaisons. Les acides DHA et palustrique ont été analysés sous forme de standards tandis que le DH-DHA a été analysé dans la colophane. Il est à noter que deux acides DH-DHA de spectres de masse similaires ont été rencontrés. Ces molécules ont des spectres de masse présentant un pic de base ultra-majoritaire (à 237 pour le DH-DHA, 239 pour le DHA, 241 pour l'acide palustrique).

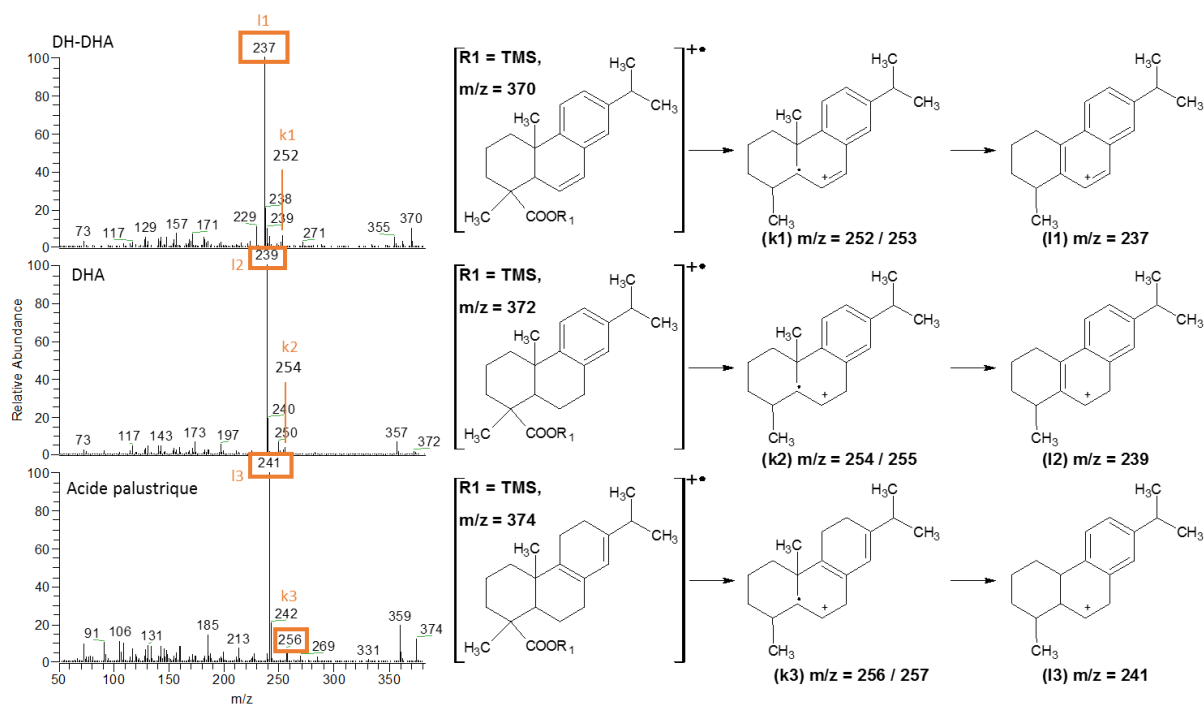


Figure 118. Spectres de masse du DH-DHA, DHA et de l'acide palustrique et proposition de schéma réactionnel pour la formation des ions (ki) et (li) – la position de la double liaison du DH-DHA a été attribuée par rapport aux structures rencontrées le plus couramment dans la bibliographie ¹⁰⁸.

Ceci s'explique par la formation de fragments (k) pouvant conserver ou non leurs radicaux, conduisant, après dégradation, à des fragments très stables (l) vraisemblablement aromatiques d'après les structures des composés initiaux. De plus, ces ions (l) présentent des fragmentations SM/SM similaires à 2 unités de masse près (figure 118) indiquant des structures proches à une double liaison près. Ils présentent également tous trois un fragment à -42 ($m/z = 195$ pour le DH-DHA, 197 pour le DHA, 199 pour l'acide palustrique) impliquant la probable présence d'une fonction isopropyle.

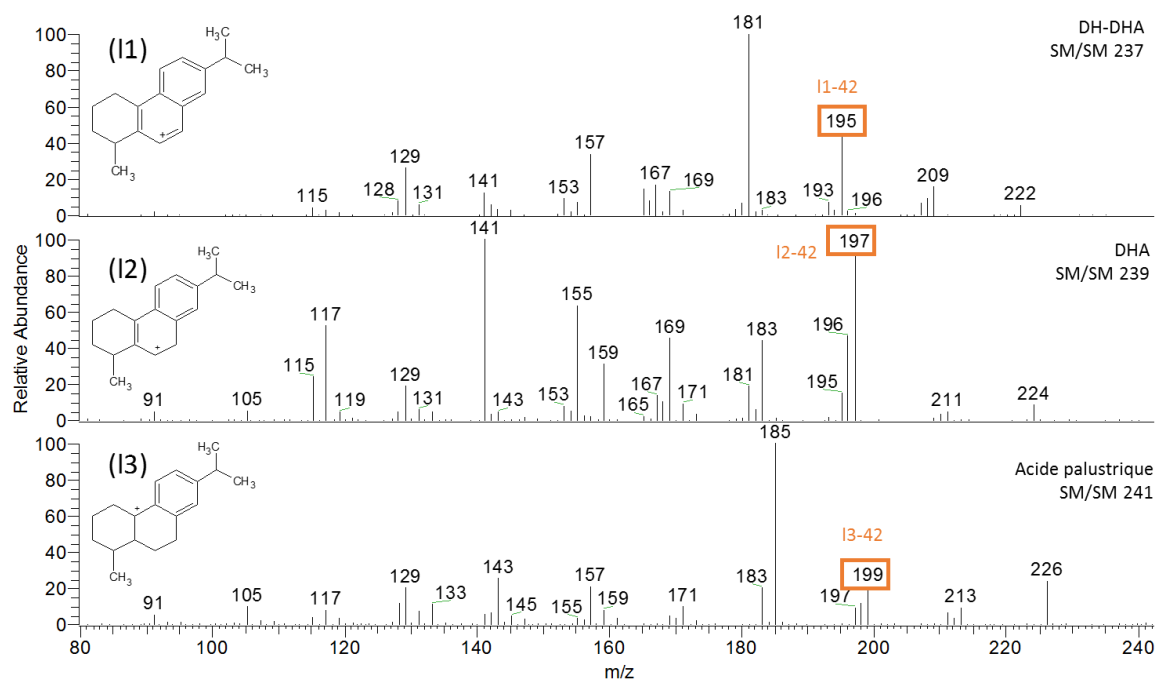


Figure 119. Spectre SM/SM des fragments majoritaires des acides déhydro-déhydroabiétique, déhydroabiétique et palustrique : a) SM/SM à 237 pour le DH-DHA, b) SM/SM à 239 pour le DHA, c) SM/SM à 241 pour l'acide palustrique.

4 Dérivés hydroxylés

a Dérivés hydroxylés sur les cycles A, B et C

Les dérivés du DHA hydroxylés sur les cycles A, B ou C retrouvés le plus abondamment dans les vernis sont les formes 3 et 7-hydroxy-DHA. Leur fragmentation est caractérisée par des fragments à 417, 299, 253, 237 et 191.

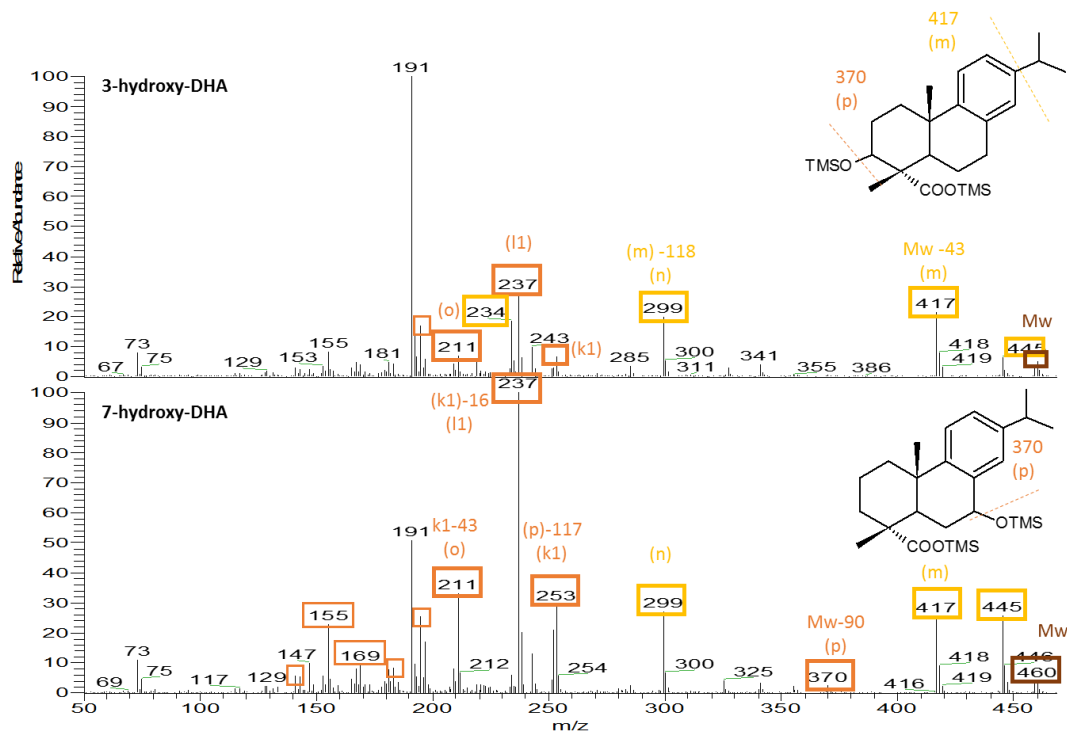


Figure 120. Spectre de masse des acides 3-hydroxy-DHA et 7-hydroxyDHA

On observe deux voies de fragmentation, la première suivant les réactions de fragmentation décrites en figure 118 et se déroulant probablement de façon analogue pour le 3-hydroxy-DHA (avec double liaison en C₂). Il est à noter que les résultats SM/SM du fragment (k1'), à m/z =252, donnent un ion fragment 237 majoritaire, comme indiqué en figure 121. Ceci nous permet d'avancer l'hypothèse que la formation de ce fragment (k1') implique un transfert d'hydrogène vers le groupement –OTMS et la conservation du radical sur sa structure. Ce fragment (k1') se dégrade ensuite en (l1), à m/z = 237, puis d'autres fragments à m/z = 209 et 195.

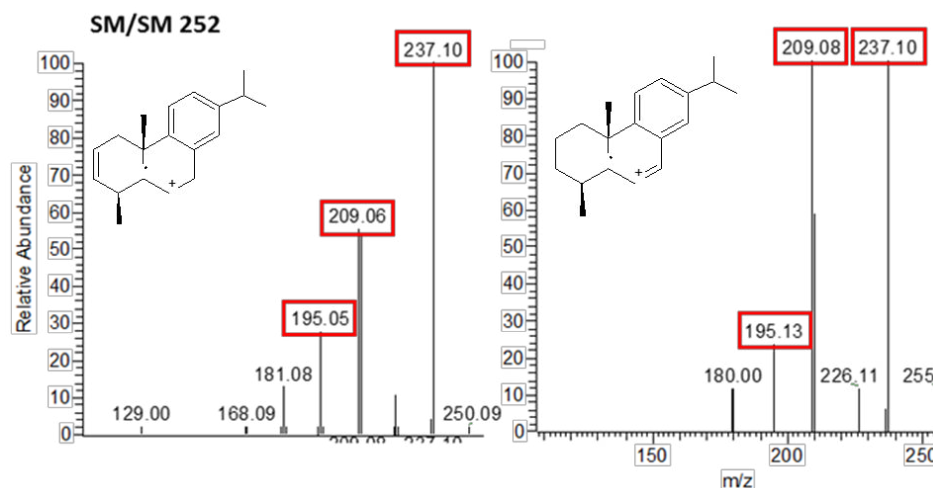


Figure 121. Spectres SM/SM pour l'ion (k1) des acides 3- et 7-hydroxy-DHA

Cependant, si le radical quitte la molécule avec le fragment •COOTMS, ceci peut conduire à la formation de l'ion fragment (k1). L'étude SM/SM de l'ion (k1) 253 (figure 122) a démontré que celui-ci peut perdre son groupement isopropyle pour former l'ion fragment (o) à m/z = 211 (figure 123) qui se dégrade en ions fragments de m/z = 197, 183, 169 puis 155 (figure 122).

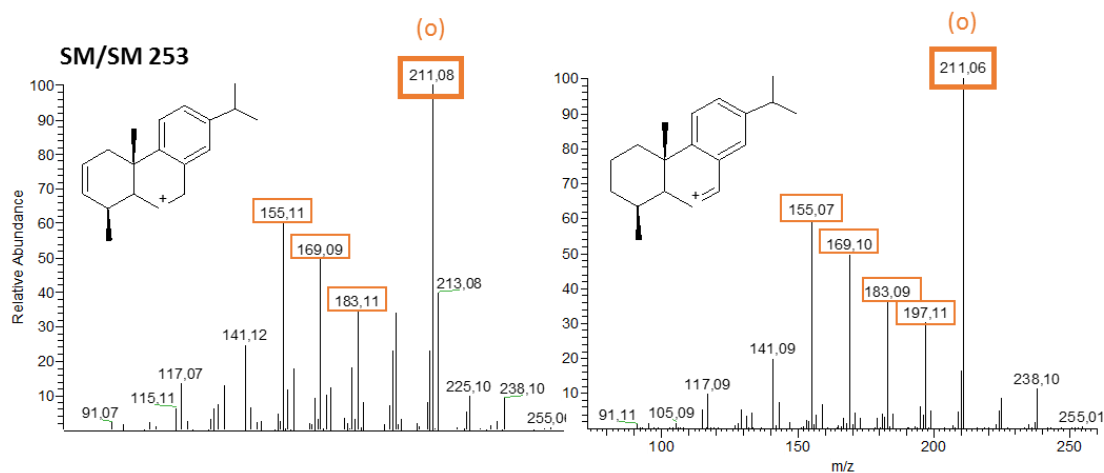


Figure 122. Spectres SM/SM pour l'ion (k1) des acides 3- et 7-hydroxy-DHA

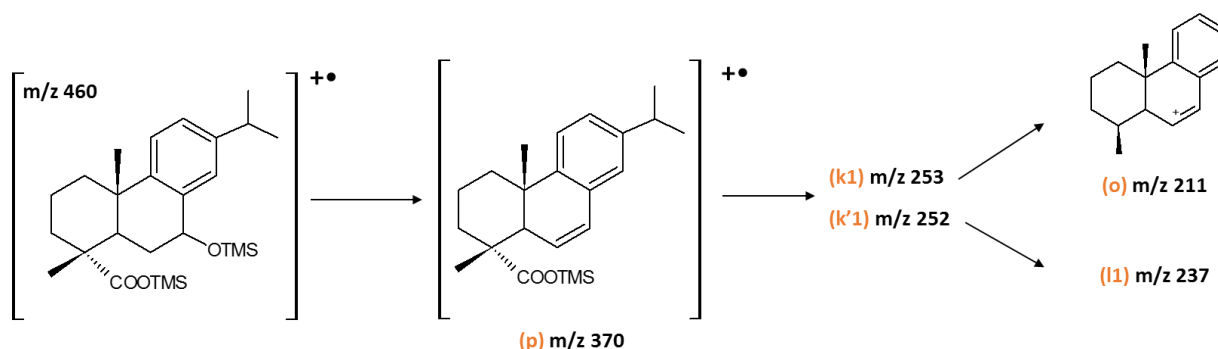


Figure 123. Proposition de schéma de fragmentation du 7-hydroxyDHA

Un autre mécanisme de fragmentation probable débute par la perte du groupement isopropyle (-43) suivie du départ de la fonction carboxylique dérivée (-118) conduisant au fragment caractéristique à 299 (239 en méthylation au lieu de 241, certainement dû à la formation d'une double liaison lors du départ du $-\text{OCH}_3$ avec un hydrogène de la molécule) comme présenté figure 124.

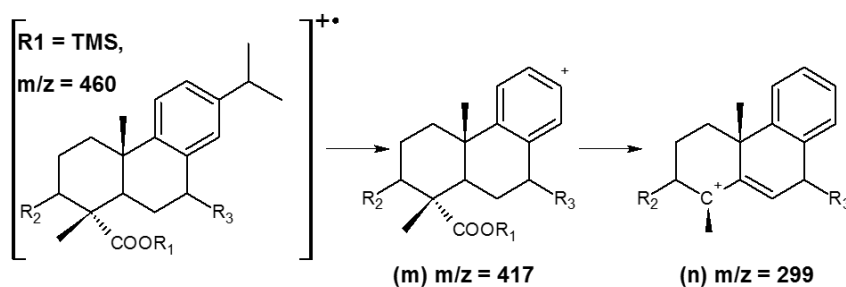


Figure 124. Proposition de schéma réactionnel menant à la formation de l'ion 299 (n).

On remarque sur les spectres de masse effectués à 17eV que l'ion 252 (k1) est très important pour l'acide 7-hydroxy-DHA mais faible pour le 3-hydroxy-DHA. Ceci peut potentiellement s'expliquer par la géométrie de l'ion (k1). On voit figure 125 que lorsque le groupement hydroxyle se situe en position 7 il y a une forte mésomérie, l'ion est alors beaucoup plus stable que celui formé par le 3-hydroxy-DHA.

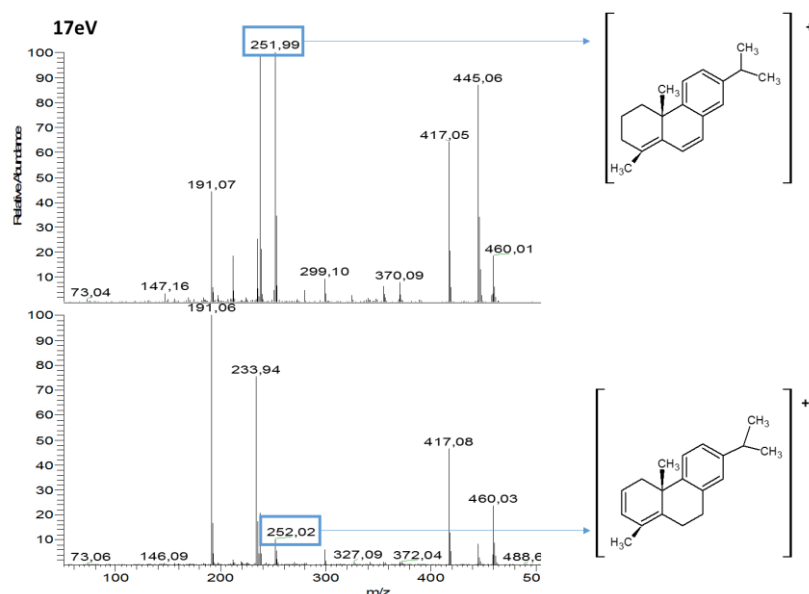


Figure 125. Spectres de masse à 17eV des acides 7-hydroxy-DHA (haut) et 3-hydroxy-DHA (bas) et la structure de leur ion (k1)

Les pimaranes et abiétanes hydroxylés présentent la fragmentation spécifique des diterpènes donnée en figure 111 conduisant à la formation des fragments (b), (c) et (d). Après le départ du groupement –OTMS, on observe pour l'acide hydroxypimarique une fragmentation analogue à celle de l'acide sandaracopimarique, avec notamment un ion à -28 provenant vraisemblablement de la perte de la fonction vinyle des pimaranes (figure 126). Pour l'acide hydroxy-abiétique on observe la même fragmentation que l'acide abiétique après perte de l'hydroxyle. La similarité des fragments a été validée par comparaison des spectres SM/SM.

Dans le cas de l'hydroxy-pimarique, la présence des fragments (h) à $m/z = 121$, (i) et (j) nous indique qu'il y a sûrement absence de la double liaison sur le cycle B. Le pic moléculaire se situant à 464 on en déduit que l'hydroxylation s'est faite au niveau d'une double liaison qui s'est ouverte. Ce composé est donc vraisemblablement un acide 14-hydroxy-pimarique.

Dans le cas de l'hydroxy-abiétique, nous ne connaissons pas la position du –OH mais elle doit se faire très certainement en 3 ou en 7 qui sont les positions les plus courantes. Cependant, la position en C₇ se serait faite à partir de la double liaison comme dans le cas de l'hydroxy-sandaracopimarique et nous aurions alors Mw=464, ce qui n'est pas le cas ici.

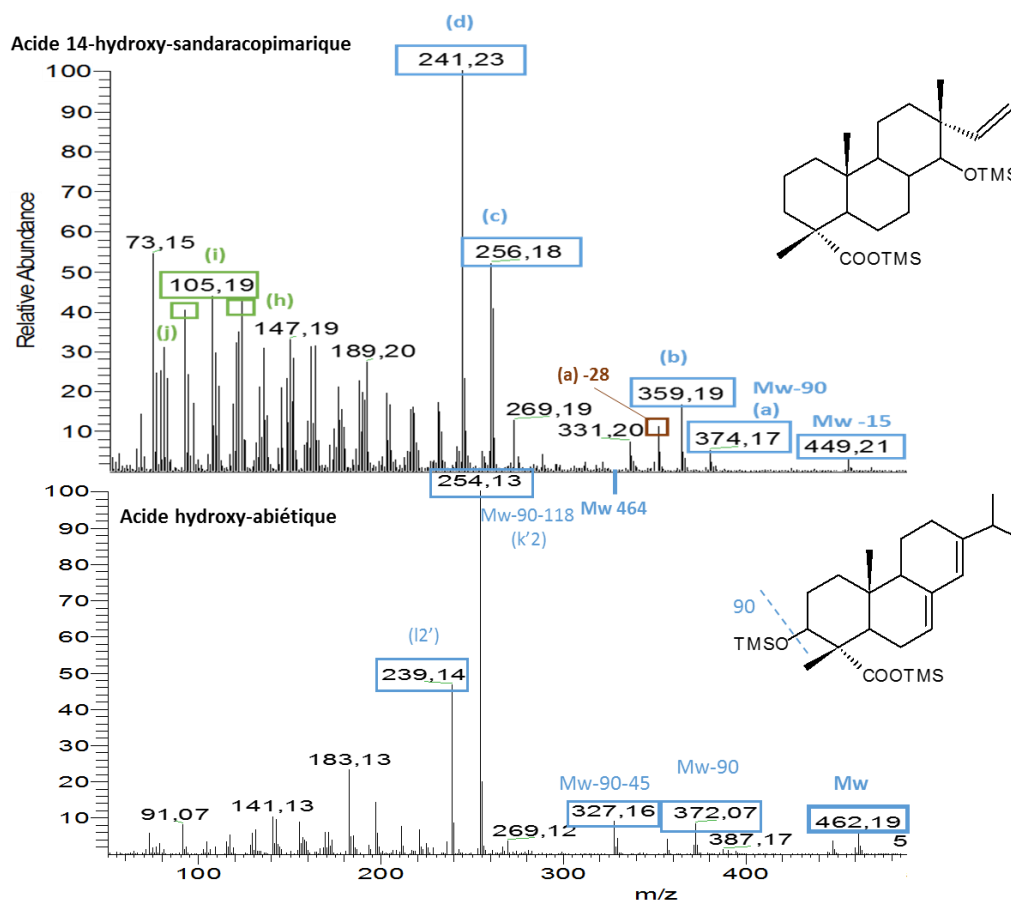


Figure 126. Spectre de mass de l'acide 7-hydroxy-sandaracopimarique.

D'autres dérivés hydroxy se forment à partir de l'acide palustrique (figure 127). En effet nous observons des composés possédant une masse moléculaire de 462 et qui subissent tout d'abord une perte de -90 correspondant au départ du groupement hydroxy puis, seulement après, une perte du groupement carboxylique dérivé. La différence avec les autres composés hydroxylés précédents peut s'expliquer par le fait que l'acide palustrique possède deux doubles liaisons dans le cycle C. La présence d'un groupement hydroxy situé sur ce cycle en C₁₁ ou C₁₂ peut donc permettre en partant la formation d'un cycle aromatique stable identique à celui du DHA. De plus, d'après la littérature¹⁰⁸, les abiétanes sont souvent hydroxylés en position 12. Les expériences SM/SM pour les ions à 252 et 237 (figure 128) donnent des spectres similaires à ceux obtenus pour le DH-DHA pour k1 et l1 ce qui confirme nos identifications (figure 118).

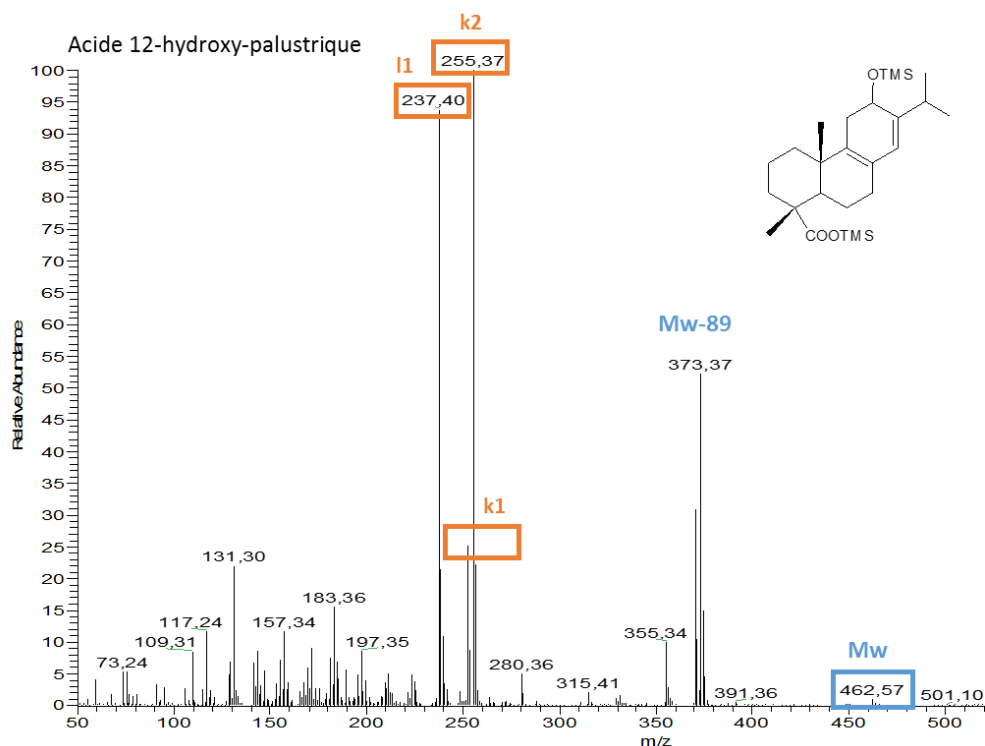


Figure 127. Spectre de masse de l'acide hydroxy-palustrique

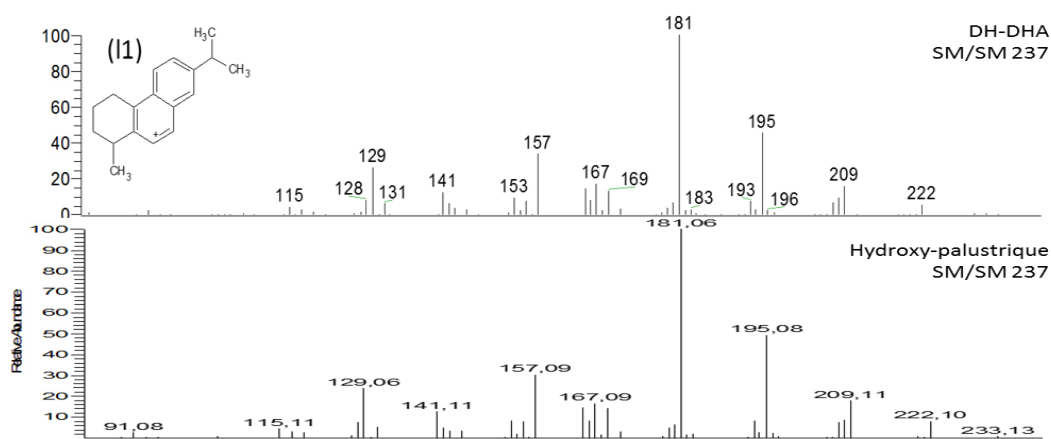


Figure 128. Spectre SM/SM de l'ion 237 du DH-DHA et de l'acide hydroxy-palustrique

b Dérivés hydroxylés sur la fonction isopropyl (en C₁₅)

Lorsque le dérivé hydroxylé se situe sur la fonction isopropyle, nous ne pouvons plus observer le -43 habituel. Il y a par conséquent une fragmentation très différente des autres composés hydroxylés. On observe tout d'abord une perte d'un groupement méthyle donnant l'ion (q) puis perte du groupement carboxyle (-118). On remarque, dans le cas de l'acide 15-hydroxy-palustrique, une grande stabilité de l'ion (q2), celle-ci s'explique par mésomérie rendue possible par le départ du groupement hydroxyle. On peut s'apercevoir figure 129 que les ions fragments (r) sont très stables et ont une très forte intensité dans nos deux cas.

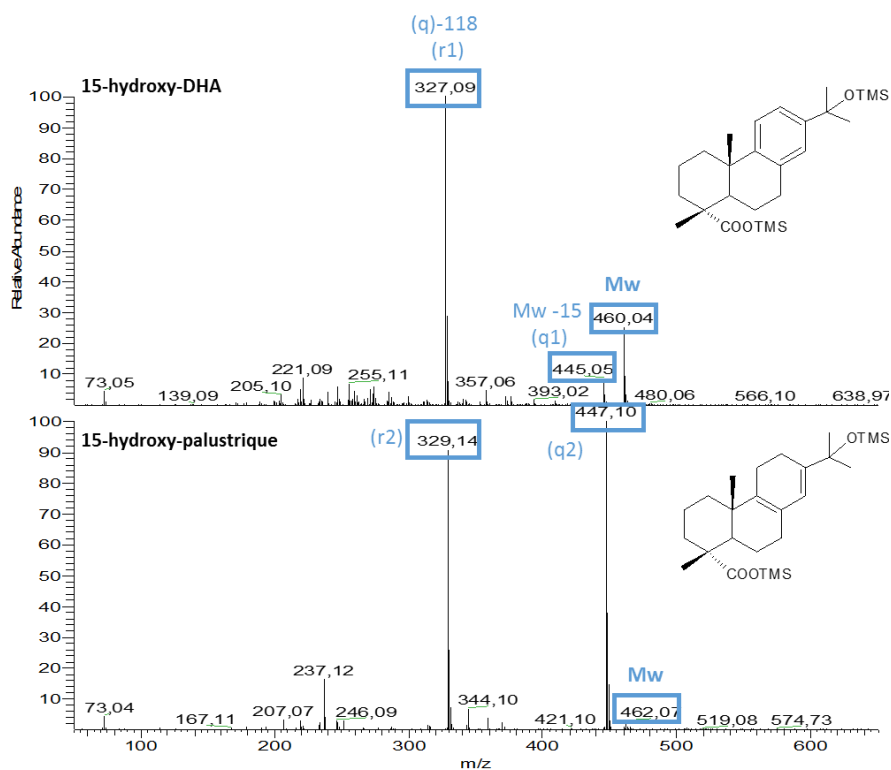


Figure 129. Spectres de masse des acides 15-hydroxy-DHA (haut) et 15-hydroxy-palustrique (bas)

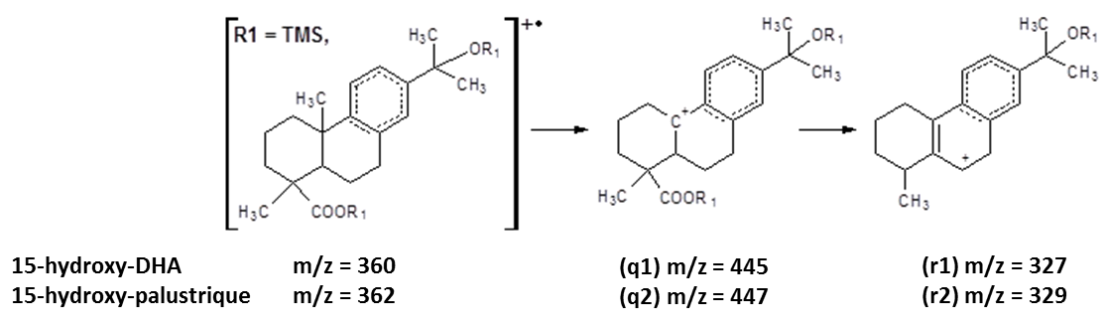


Figure 130. Proposition de schéma de fragmentation des acides 15-hydroxy-DHA et 15-hydroxy-palustrique

5 Dérivés cétoniques

Certains diterpènes observés possèdent une fonction cétonique généralement placée en C₇. On observe comme pics de fragmentations principaux pour l'acide 7-oxo-DHA l'ion 268 (t) correspondant à Mw -118, soit la perte de la fonction carboxyle, et l'ion 253 (u) qui provient de la perte d'un méthyle en plus de la fonction carbonyle (Figure 131). Le spectre de masse enregistré à 17eV permet d'établir l'ordre de la fragmentation. En effet, l'ion (t) est alors majoritaire et on n'observe aucun ion à m/z = 371 (Mw-15). Il y a donc tout d'abord formation de (t) puis de (u) comme proposé dans la figure 132. Comme dans le cas des dérivés hydroxylés, la perte de la fonction isopropyle arrive à la fin (o2). Cependant, le reste du mécanisme est légèrement différent car le groupement cétone est conservé tout au long de la réaction. L'ion à m/z = 327 provient d'un diterpène inconnu coélué, mentionné dans la littérature comme un dérivé hautement oxydé¹⁰⁸, il n'a aucun lien avec notre molécule.

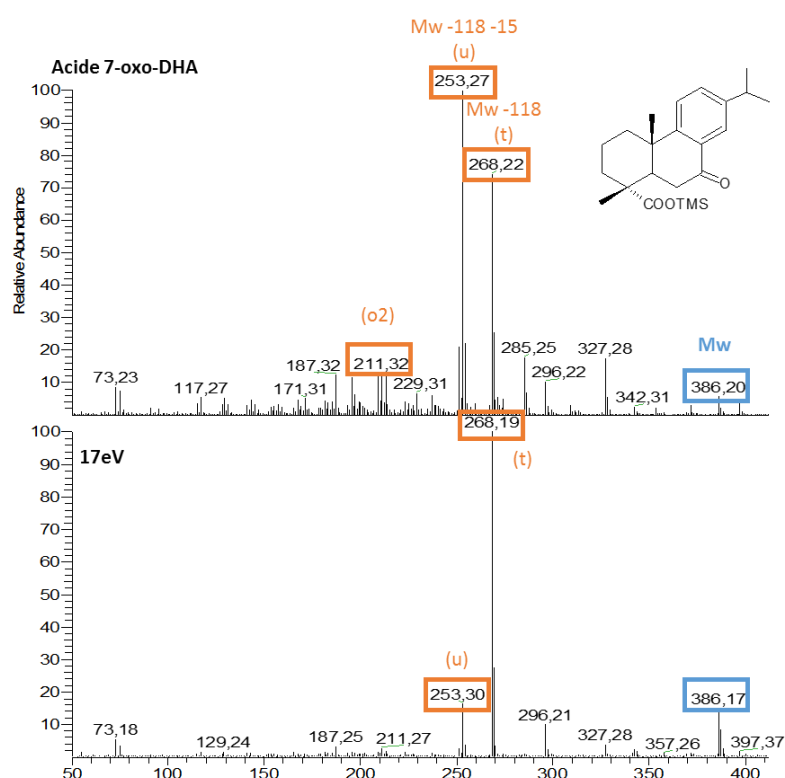


Figure 131. Spectre de masse de l'acide 7-oxo-DHA à 70eV et 17eV

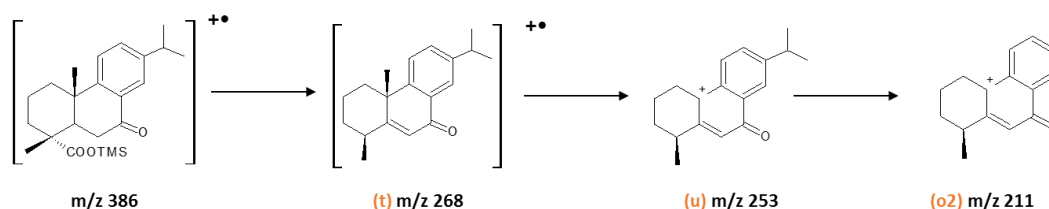


Figure 132. Proposition de schéma réactionnel menant à l'ion (o2)

Le 15-hydroxy-7-oxo-DHA n'apparaît pas dans nos expérimentations, cependant, il est souvent présent dans les vernis à tableaux anciens avec l'acide 7-oxo-DHA, comme également souligné par Pastorova

et al¹³¹. Son spectre de masse présente des ions à $m/z = 459$ (v), 341 (x) et 299 (y) (figure 133). Cette fragmentation est semblable à celle du 15-hydroxy-DHA (figure 130), ce qui permet d'expliquer parfaitement les fragments (x) et (w). Aucune explication de la formation de l'ion (y) n'a malheureusement pu être avancée.

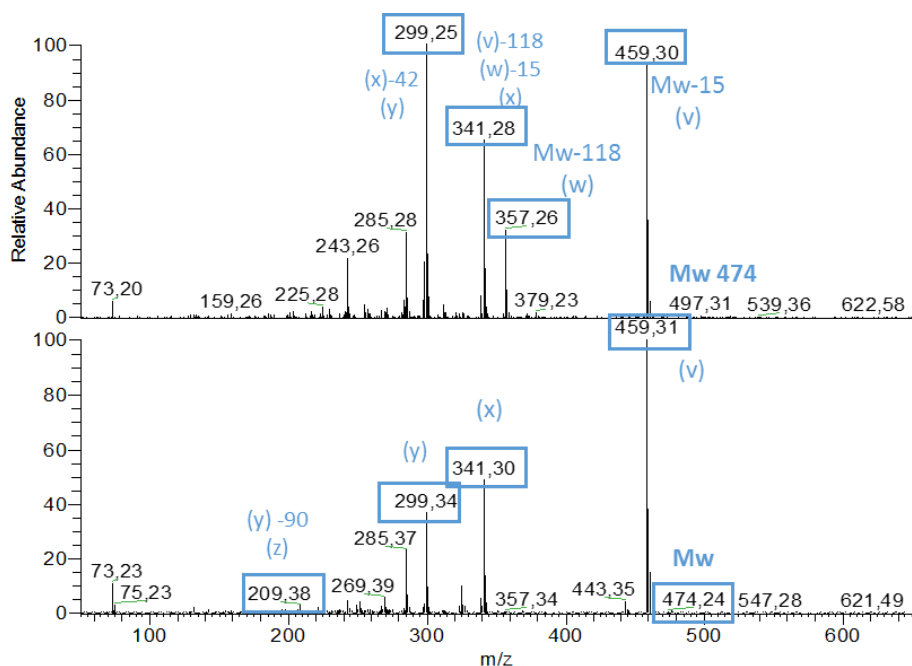


Figure 133. Spectres de masses du composé présenté comme acide 7-oxo-15-hydroxy-DHA dans la littérature (haut) et d'un isomère (bas)

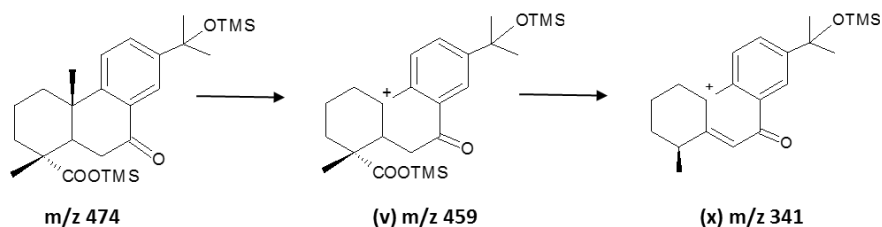


Figure 134. Proposition de schéma réactionnel de formation des ions (v) et (x)

6 Différences entre abiétane et pimarane : utilisation de la SM/SM

Si les quelques abiétanes et pimaranes majoritaires sont connues, il est important de pouvoir différencier tous les autres dérivés abiétiques ou pimariques présents dans la résine fraîche et vieillie. Dans la littérature, la distinction entre pimarane et abiétane se fait souvent à l'aide du fragment MW - 28 correspondant au départ de la fonction vinyle des pimaranes. Il est notamment intense quand la fonction vinyle est dans le même plan que la fonction acide carboxylique (cf. exemple de l'acide sandaracopimarique en figure 115). Cependant, ce fragment est peu intense ou absent dans un grand nombre de pimaranes, ce qui rend ce critère d'identification peu pertinent.

Afin de caractériser nos deux familles de molécules, nous avons mis au point une méthode spécifique en utilisant la SM/SM de notre appareil analytique. Nous avons ainsi utilisé le fragment (c) à $m/z = 256$ car celui-ci est le plus commun chez les abiétanes et pimaranes. De plus, le groupement isopropyle influe sur la stabilité du fragment (c) des abiétanes avec délocalisation de la charge de C_4 vers C_{13} . On peut connaître la nature de la molécule en regardant la fragmentation majoritaire de l'ion 256 : on note des pertes successives de -15 (d) / -43 (e) / -71 pour les abiétanes et -15 (d) / -29 (s) / -43 (e) / -71 dans le cas des pimaranes. Le fragment SM/SM à (c) - 29 est donc spécifique aux pimaranes. Ainsi le spectre SM/SM de l'ion 256 présente 227 comme second ion majoritaire des pimaranes et 213 pour les abiétanes. Ces observations sont validées pour tous les pimaranes et tous les abiétanes testés.

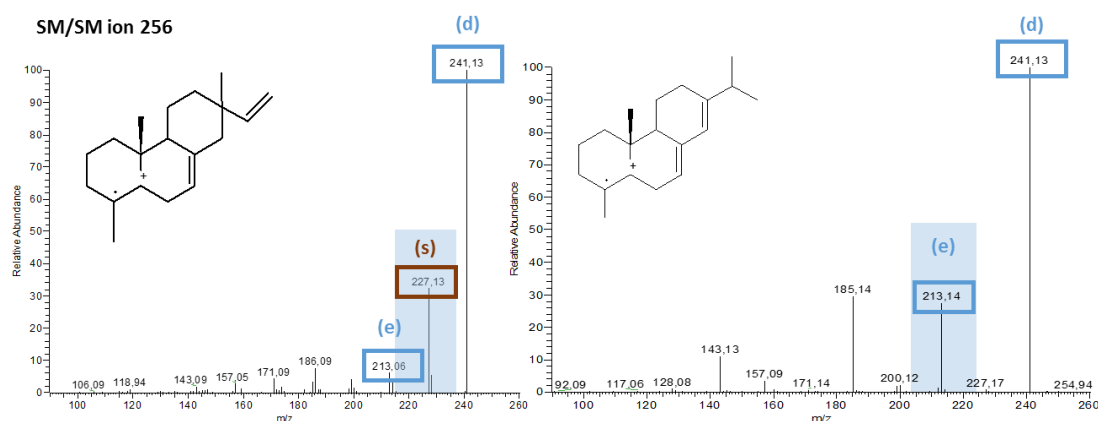


Figure 135. Comparaison des spectres SM/SM du fragment (c) à $m/z = 256$ pour l'acide isopimarique (gauche) et l'acide abiétique (droite).

On observe les mêmes résultats, et un fragment à (c) - 28 absent ou de très faible intensité, sur les abiétanes présentant des doubles liaisons supplémentaires :

- Pour les molécules présentant une double liaison supplémentaire, en ciblant l'ion à $m/z = 254$ en SM/SM, on note la formation de fragments à $m/z = 239$ (-15), 211 (-43), 197 (-57) et 183 (-71) majoritaires.
- Pour les molécules présentant deux doubles liaisons supplémentaires, en ciblant l'ion $m/z = 252$ en SM/SM, on note la formation de fragments à $m/z = 237$ (-15), 209 (-43), 195 (-57), 181 (-71).

De plus, cette méthode nous a notamment permis de distinguer les -nor-abiétanes des 18-nor-pimaranes. Pour ces molécules, on observe les mêmes différences pour le spectre SM/SM du fragment (c) entre abiétanes et pimaranes.

7 Nor-abiétanes et nor-pimaranes

Les nor-abiétanes et nor-pimaranes présentent, selon leur nombre de double(s) liaison(s), des ions fragments majoritaires (d') à $M_w - 15$ ($m/z = 243 / 241 / 239$) et une fragmentation identique à celles des pimaranes et abiétanes observés précédemment. En effet, les composés 18-nor se caractérisent par l'absence de fonction carboxyle et cette fonction est la première à partir lors de la fragmentation des abiétanes et pimaranes. Il est donc normal de retrouver une partie identique de la fragmentation des diterpènes avec une double liaison sur le cycle B (cf. Partie I.1.). La présence d'une telle liaison est confirmée par l'absence de l'ion fragment 121. On en déduit un mécanisme de fractionnement proche de ceux évoqués précédemment, nous retrouvons d'ailleurs les ions (e) et (f) (figure 112).

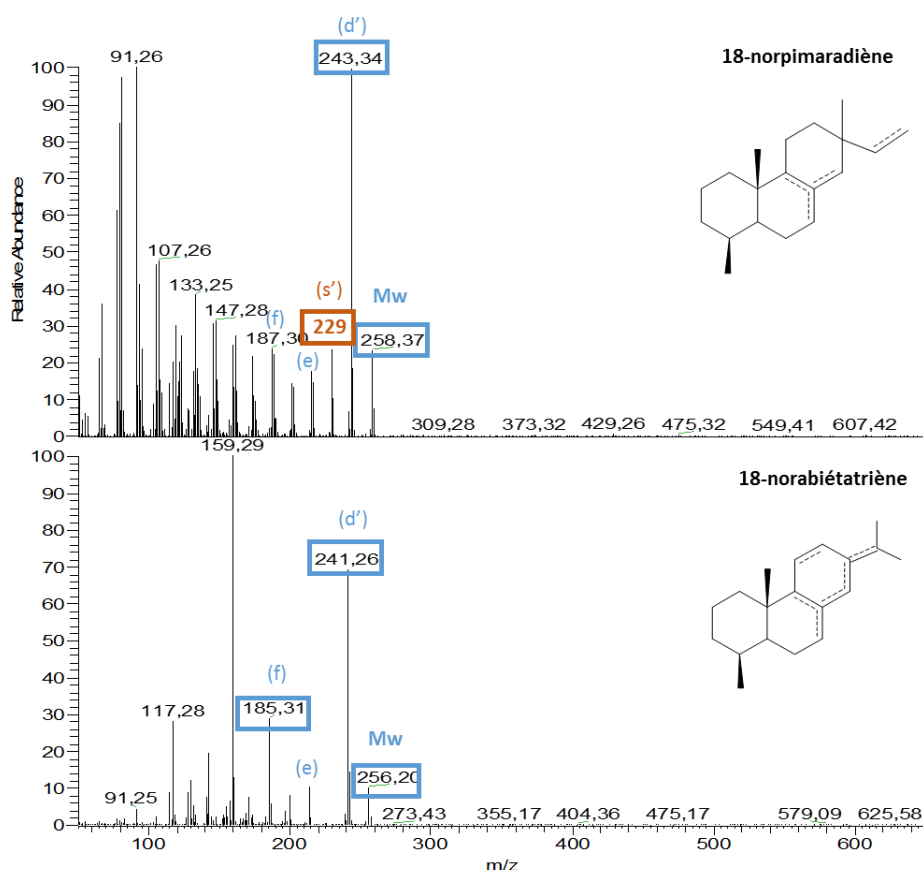


Figure 136. Spectres de masse d'un 18-nor-pimaradiène et d'un 18-nor-abiétatriène

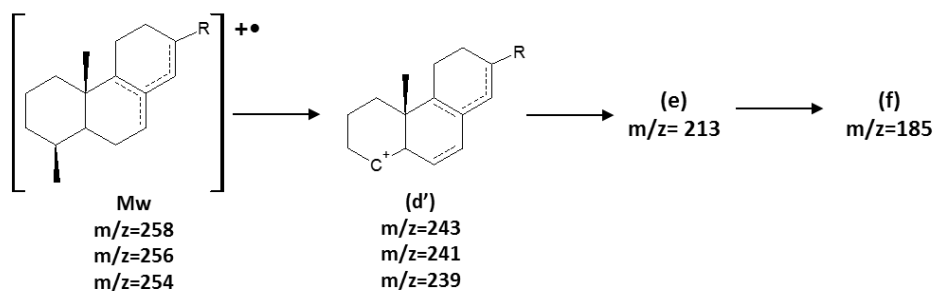


Figure 137. Proposition de fragmentation des 18-nor-abiéta/pimara-di- tri- et quadriène

Le pic moléculaire nous donne le nombre de doubles liaisons que possède la molécule, ce chiffre va de 2 à 4 doubles liaisons soit de 258 à 254. La nature de la molécule nous est révélée par la présence ou non de l'ion fragment 229 pour un Mw=258, 227 ou 225 pour Mw=256 et 254 respectivement, comme vu précédemment (figure 135). L'analyse en SM/SM permet généralement de mieux distinguer ces ions comme présenté figure 138. De plus les nor-pimaranes ont des temps de rétention plus faibles que les nor-abiétones, comme c'est le cas pour les pimaranes et abiétones.

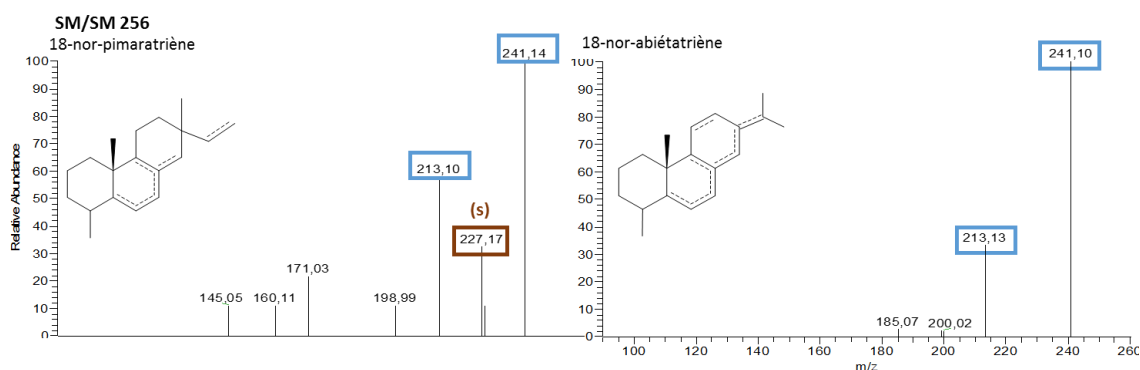


Figure 138. Spectres SM/SM d'une 18-nor-pimaratriène et d'une 18-nor-abiétriène

Il est complexe de connaître la disposition des doubles liaisons du fait du grand nombre de possibilités. Cependant, nous pouvons penser que les composés sont élués de façon analogue aux pimaranes et abiétones usuels. Par conséquent, nous avons placé les liaisons en nous appuyant sur l'élution CPG/SM des différents nor-abiétones et nor-pimarane.

t_R (min)	Mw	-90	C=C	ion 227/229	structure proposée
21,79	256		3	x	18-nor-pimaratriène
21,91	258		2	x	18-nor-pimaradiène
22,02	258		2	x	18-nor-pimaradiène
22,14	258		2	x	18-nor-sandaracopimaradiène
22,56	258		2	x	18-nor-isopimaradiène
22,71	258		2		18-nor-abiétra-8,13-diène
22,79	256		3		18-nor-abiétriène
23,06	254		4		18-nor-abiétra-6,8,11,13-quadiène
23,27	256		3		18-nor-abiétra-8,11,13-triène (nor-DHA)
23,6	258		2		18-nor-abiétra-7,13-diène
24,19	256		3		18-nor-abiétriène
24,29	344	x	3		hydroxy-18-nor-abiétriène
24,57	344	x	3		hydroxy-18-nor-abiétriène

Tableau 20. Détermination de la structure des nor-abiétones et pimaranes présentes dans la colophane.

8 Diterpènes bicycliques : les labdanes

Les labdanes sont des diterpènes bicycliques possédant une chaîne alkyle en C9, pouvant être carboxylée ou hydroxylée. Ces composés présentent des fragmentations plus complexes que les diterpènes précédents. En effet, nous observons les fragments usuels à -118 ou -118-90 provenant de la perte des groupements carboxyles et hydroxyles mais également les ions fragments 293 pour l'acide 3-hydroxy-éperuïque et 307 pour les acides pinifolique et agathique. On peut expliquer la présence de

tels ions par la perte de la chaîne alkyle et de son groupement carboxyle comme présenté figure 140. De plus, nous observons un ion 121 (h) important dont un mécanisme de formation a été proposé en figure 117. Celui-ci atteste de l'absence de double liaison sur le cycle B, et de la présence d'une double liaison en position C₈.

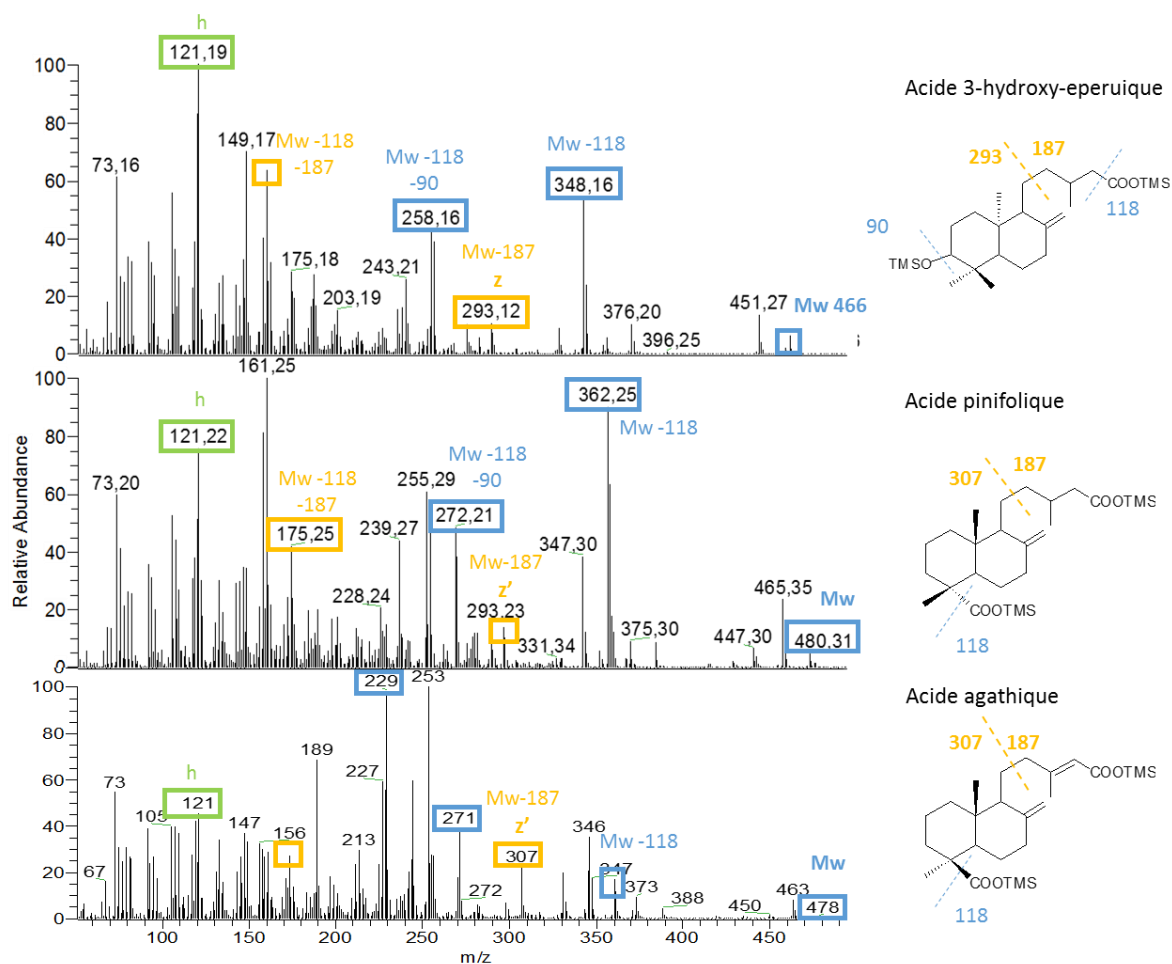


Figure 139. Spectres de masse des trois labdanes principaux présentes dans la sandarac

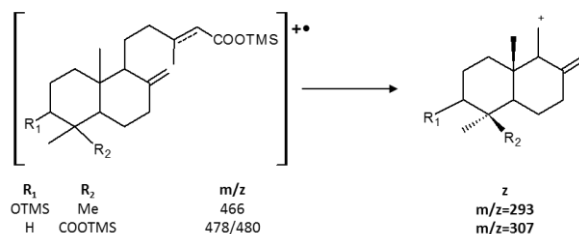


Figure 140. Proposition d'un mécanisme de fragmentation des labdanes comportant la perte de la chaîne en C₉

II Triterpènes

Comme pour les diterpènes, nous avons effectué une étude poussée de la fragmentation en masse des triterpènes présents dans nos résines. Nous nous sommes en particulier appuyés sur des standards afin de pouvoir trouver des critères SM/SM caractéristiques de nos différents types de molécules. Tous les spectres de masses de cette partie ont été effectués après triméthylsilylation.

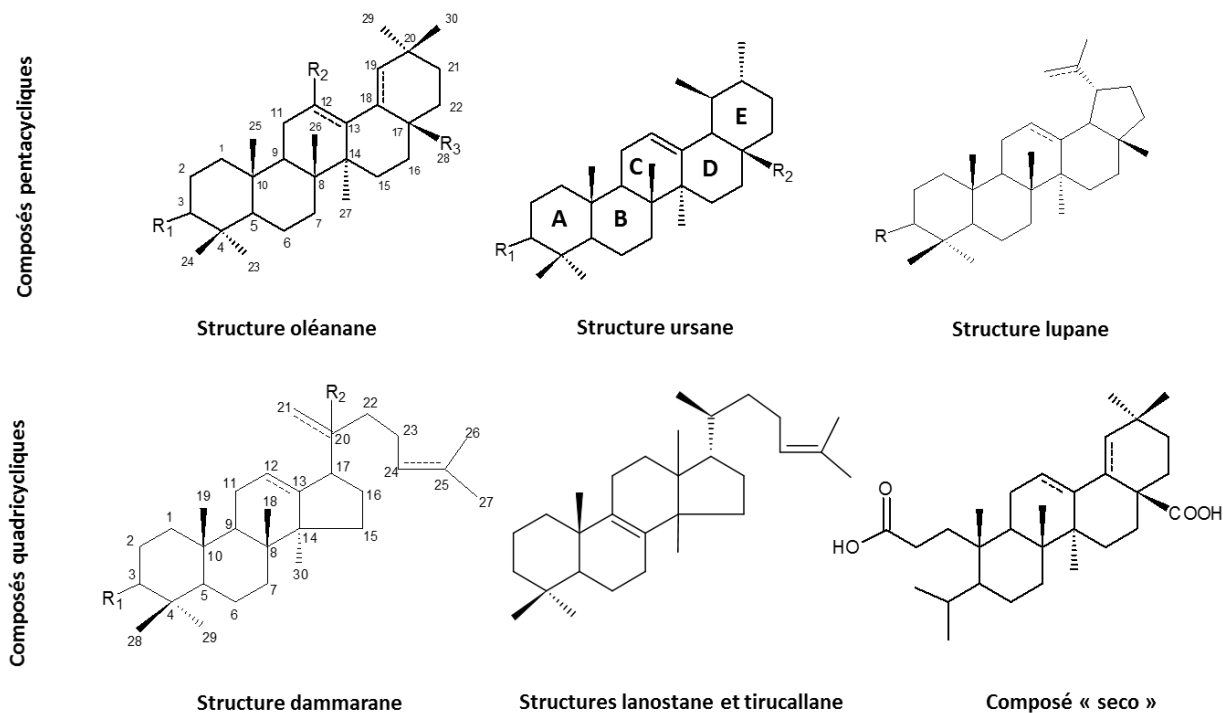


Figure 141. Structures des triterpènes principalement abordés dans cette partie.

1 Triterpènes pentacycliques

Les trois types principaux de triterpènes pentacycliques sont les ursanes, les oléananes et les lupanes. Les ursanes et les oléananes sont des molécules dont la structure est très proche : les ursanes possèdent un groupement méthyle en C₁₉ et un autre en C₂₀ alors que les deux groupements sont sur le C₂₀ dans le cas des oléananes. Il est par conséquent difficile de les distinguer car leurs fragmentations sont très similaires. Les lupanes sont de structure plus lointaine avec un cycle E pentacarboné.

Les mécanismes couramment abordés dans cette partie sont donnés figure 142 et s'appliquent aux triterpènes à cinq cycles possédant ou non une double liaison en C₁₂.

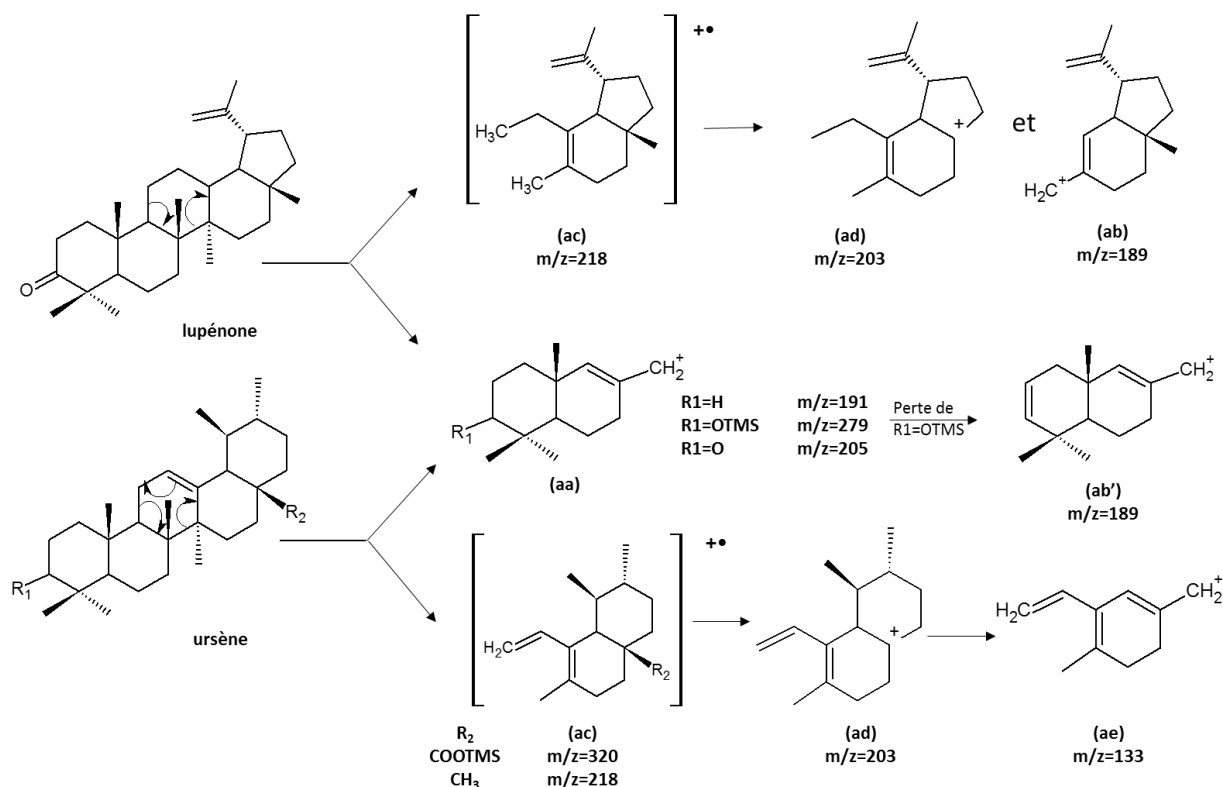


Figure 142. Schéma des mécanismes de fragmentation des ursènes et lupanes d'après Budzikiewicz ¹⁰³.

a Triterpènes avec un groupement cétonique en C₃

Les oléananes, lupanes et ursanes présentent généralement des pics majoritaires à 189 et 191 avec l'ion fragment 203 lorsqu'il y a une double liaison en C₁₂ ou C₁₈. Lorsqu'une cétone est présente en C₃ on observe l'apparition de l'ion fragment 205. En effet, le cycle C a tendance à s'ouvrir sous l'action d'une réaction de rétro Diels-Alder (rDA) ou peut même s'ouvrir seul ^{41,78,103} donnant les fragments (aa) à (ae) comme présenté en figure 142. Cependant les lupanes ont une perte de -43 très caractéristique correspondant au groupement isopropyle qui leur est attaché en C₁₉ que n'ont pas les oléananes et ursanes. Ceci apparait très clairement dans la figure 143. Cette perte caractéristique permet de différencier les lupanes.

L'ion fragment 205 n'est parfois pas évident à repérer comme dans le cas des acides oléanonique et moronique comme on le voit pour ce dernier en figure 143. Cependant, l'étude en SM/SM de l'ion 205 permet de montrer sa présence et son spectre est fortement semblable à celui de la lupénone ce qui confirme que le fragment 205 est bien le même (aa) (figure 144).

On remarque pour l'acide moronique que le fragment majoritaire est 189 or il ne peut être donné par aucun des mécanismes donnés figure 34. Il s'agit en fait de la partie haute de la molécule ayant perdu un groupement méthyle et le groupement carboxyle. Il peut être formé à partir de l'ion 305/306 puis perte du groupement carboxyle ou de l'ion 203 (ad) suivi de la perte d'un méthyle.

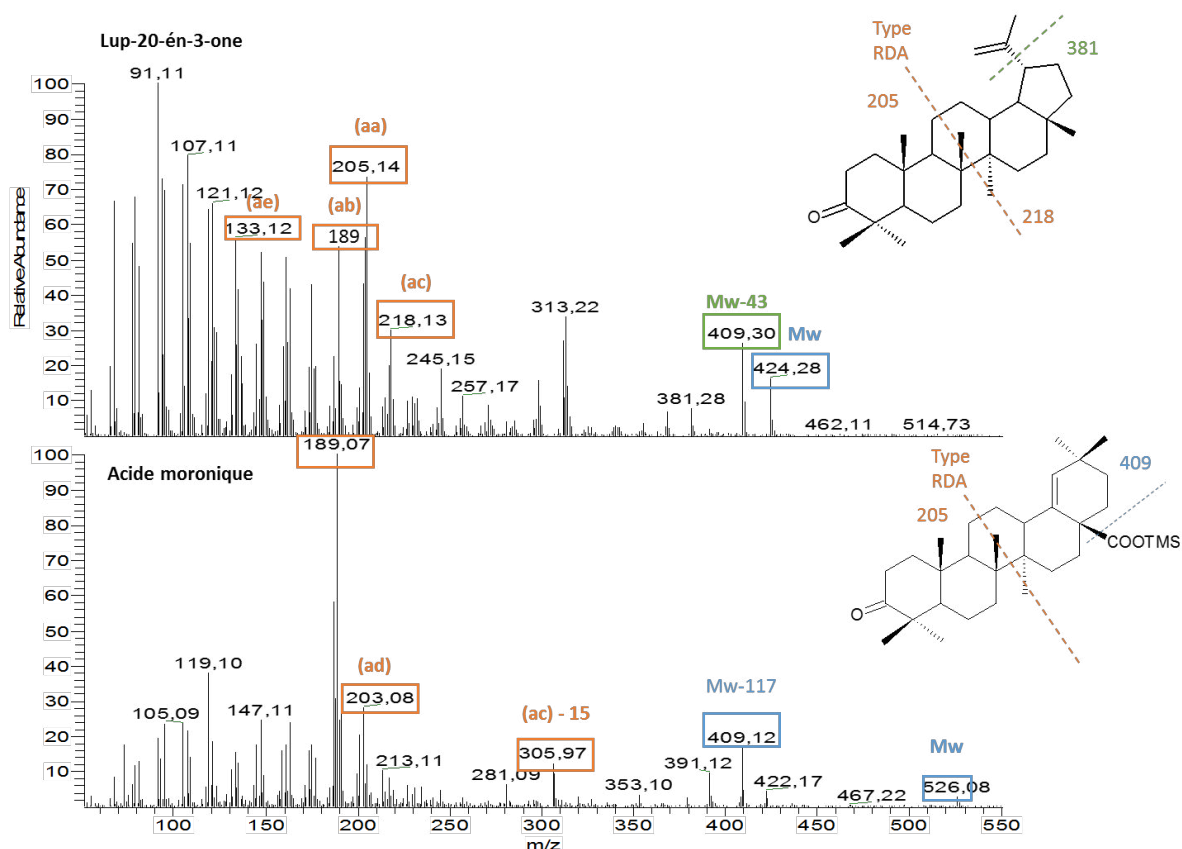


Figure 143. Spectre de masse et fragmentation de la lup-20-én-3-one et de l'acide moronique

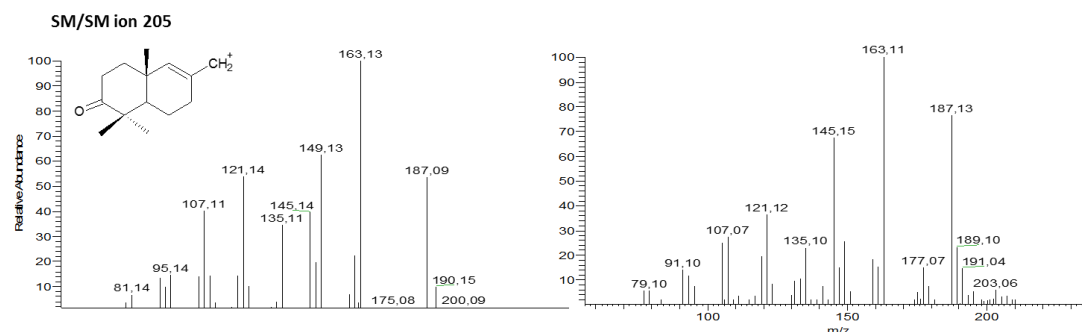


Figure 144. Spectres de masses SM/SM des ions fragments 205 de la lupénone (gauche) et de l'acide moronique (droite)

b Triterpènes avec un groupement hydroxyle en C₃

Lorsque l'on compare les spectres de l'ursén-3-ol (α -amyrine), l'oléanén-3-ol (β -amyrine) et lupén-3-ol on observe une forte similarité dans la fragmentation. Tout d'abord la perte de la fonction hydroxyle avec un -90 spécifique de la perte du groupement -OTMS mais aussi les ions (ab'), (ac), et (ad) à 218, 203 et 189 dont les intensités relatives sont différentes. Le lupéol présente aussi les ions 371 et 369 correspondant au départ de la fonction isopropyle. Ces différents pics sont absents dans le cas des amyrines. De plus l'ion fragment majoritaire du lupéol est le 189 car il s'agit en fait de deux ions différents : (ab) et (ab') dont les intensités s'additionnent.

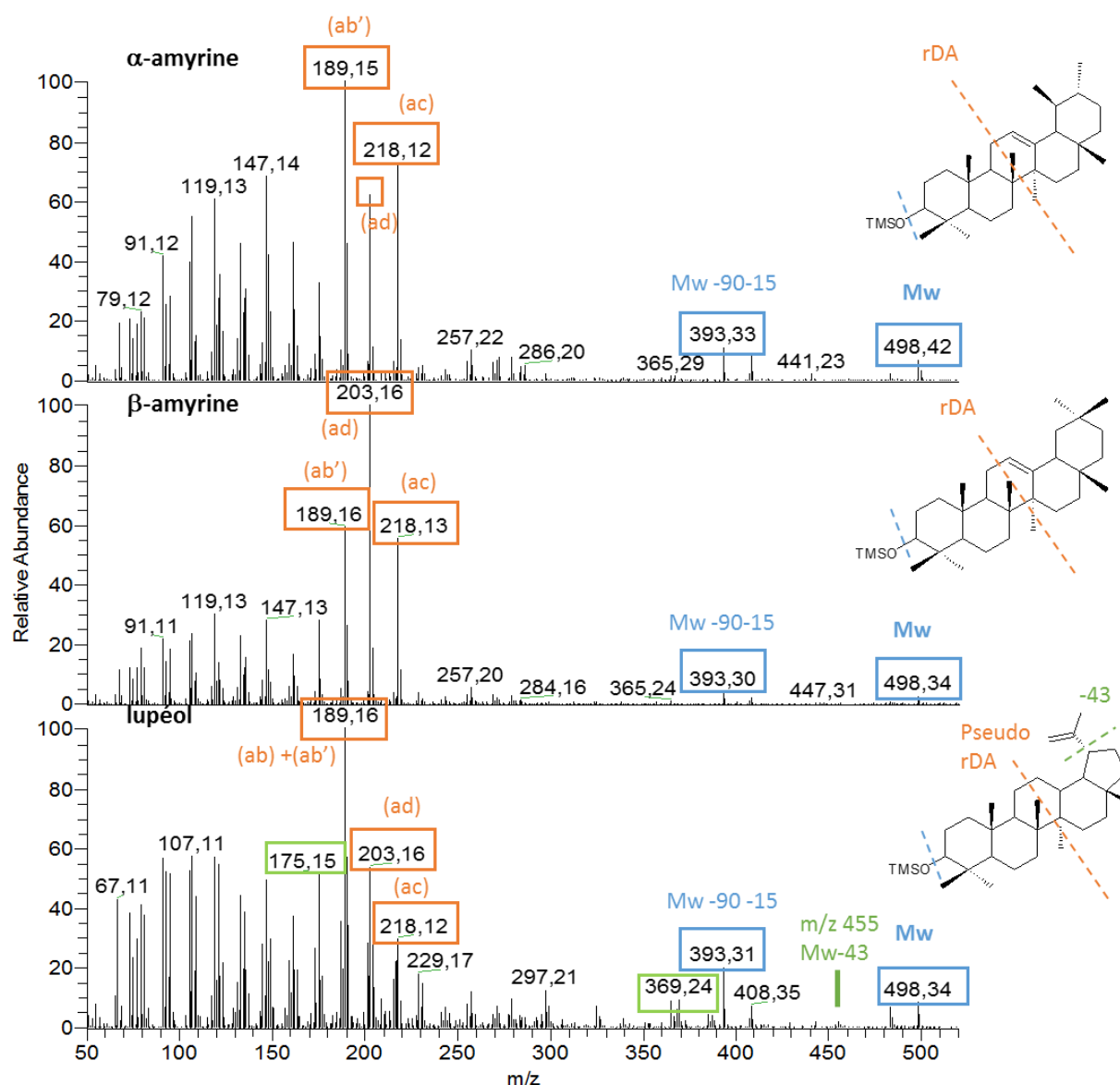


Figure 145. Spectres de masse et fragmentation des α - et β -amyryne et du lupéol.

Les fragments (ab'), (ac) et (ad) sont produits par une réaction de rétro Diels-Alder pour les amyrynes et de pseudo rétro Diels-Alder dans le cas du lupéol comme présenté figure 142. Le mécanisme est semblable dans les autres cas. S'il est possible de différencier le lupéol, cela devient plus complexe pour l' α et la β -amyryne. L'utilisation de standards est alors essentielle.

c Triterpènes avec une fonction carboxyle ou alcool en C₂₈

Nous avons étudié les standards de l'acide oléanolique et ursolique afin de nous rapprocher des acides oléanolique et ursolique présents dans les résines. Les spectres de masse montrent une fragmentation très proche avec comme pics majoritaires les ions (ab'), (ac), (ad) et (ae) (figure 146). Comme précédemment deux voies de fragmentation apparaissent : (i) La perte des groupements fonctionnalisés, tout d'abord carboxyle (af) puis hydroxyle avec la perte d'un méthyle (ag) (figure 147), (ii) une rétro Diels-Alder donnant lieu aux ions 320 (équivalent du 218 précédent), 203, 189 et 133 et

dont le mécanisme a été présenté figure 142. L'étude SM/SM de l'ion 203 (ad) nous permet de valider que son ion fragment majoritaire est l'ion 133 (ae) (figure 148).

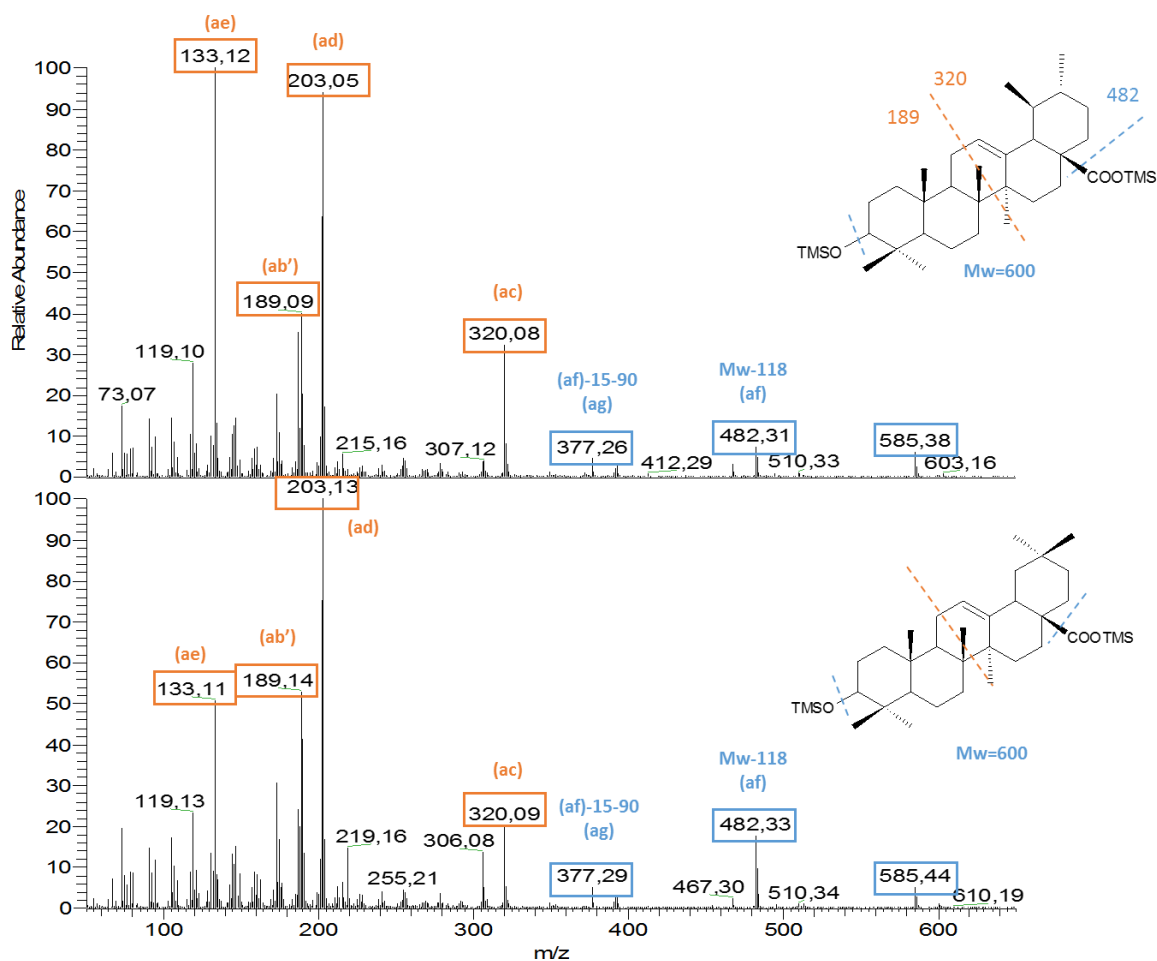


Figure 146. Spectres de masse et fragmentation de l'acide ursolique (haut) et de l'acide oléanolique (bas)

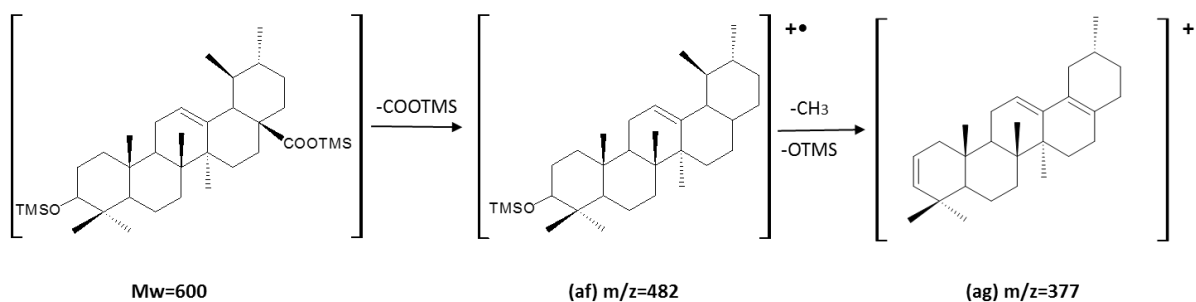


Figure 147. Proposition de schéma de fragmentation donnant les ions (af) et (ag).

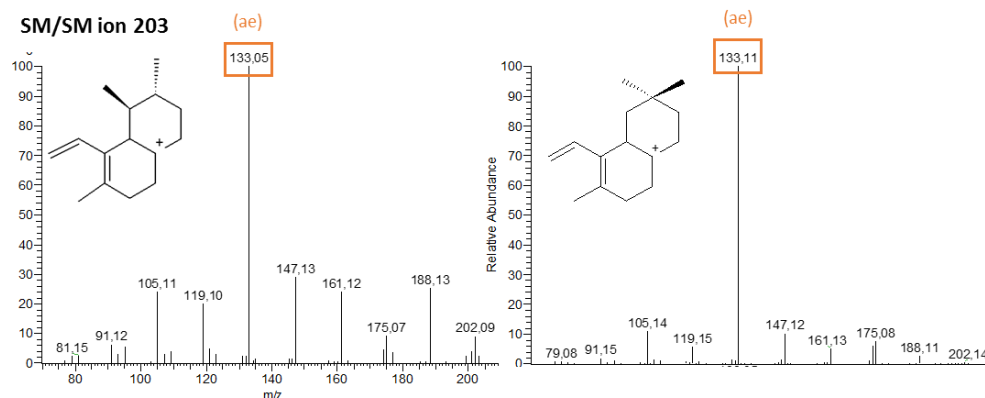


Figure 148. Spectre SM/SM de l'ion fragment 203 de l'acide ursolique (gauche) et de l'acide oléanolique (droite)

Lorsque l'on étudie les spectres SM/SM des fragments (ac) de ces deux molécules, on s'aperçoit que l'acide ursolique, contrairement à l'acide oléanolique présente un ion fragment à 187 (Figure 149). Cette différence pourrait s'expliquer dans la différence de géométrie. En effet, une liaison H peut s'établir entre le groupement -COOTMS and un hydrogène du groupe $\text{-C}_{(29)}\text{H}_3$ dans le cas de l'acide ursolique ce qui est impossible pour l'acide oléanolique. De plus, l'ion 187 est stabilisé par mésomérie. Pour que la liaison hydrogène s'effectue il faut un oxygène relié au C_{28} (figure 149).

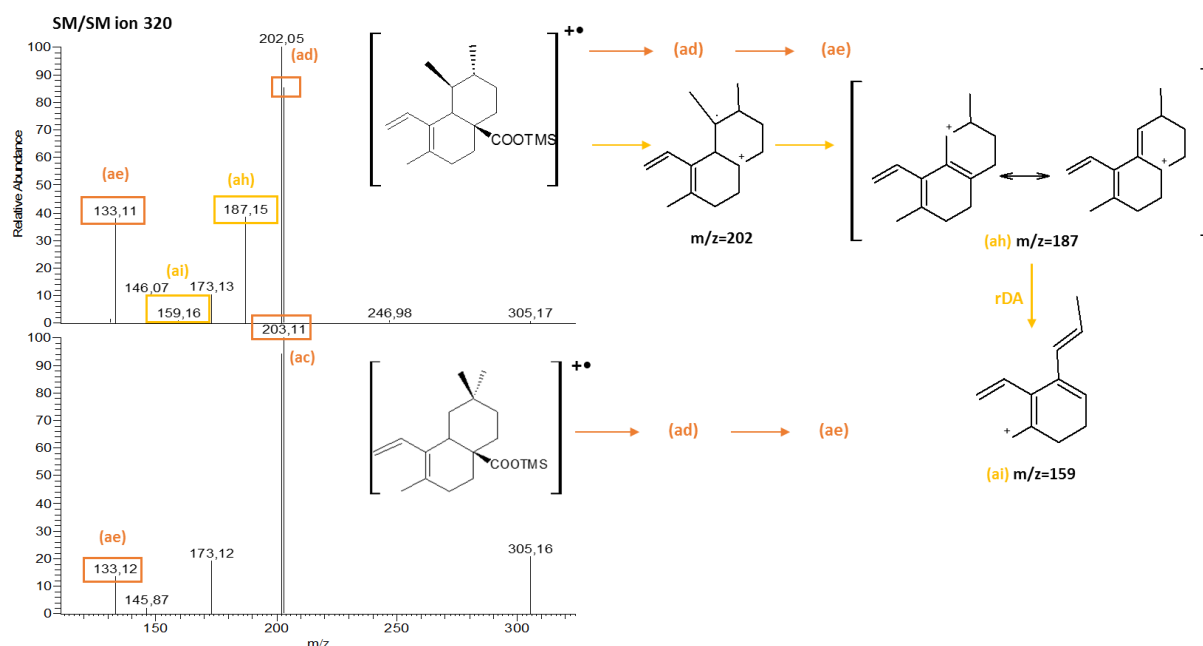


Figure 149. Spectres SM/SM de l'ion 320 de l'acide ursolique (haut) et acide oléanolique (bas) et proposition de mécanisme de fragmentation des ions 320

Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons effectué une analyse SM/SM pour deux autres molécules : l'érythrodiol et de l'uvaol (Figure 150). Le spectre SM/SM pour l'ion (ab) de l'uvaol présente un fragment 187 contrairement à l'érythrodiol. L'ion 187 est donc bien caractéristique d'une position ursane des groupements méthyles et de la présence d'un -OH en C_{28} .

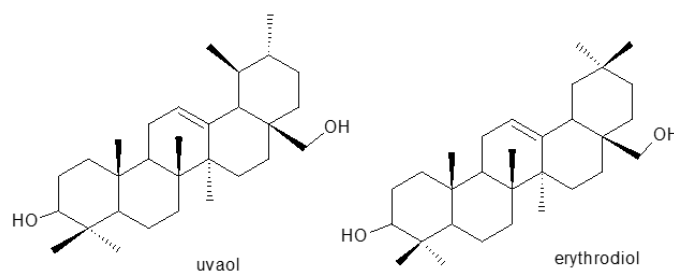


Figure 150. Structure des molécules d'uvaol et d'érythrodiol

2 Squelette quadricyclique

Afin d'avoir autant de carbones que les triterpènes pentacycliques, les triterpènes à quatre cycles ont une chaîne carbonée plus ou moins ramifiée. La perte de cette chaîne laisse une signature caractéristique dans la fragmentation du spectre de masse, c'est ce qui permet d'identifier ces composés.

Les triterpènes à quatre cycles ont généralement leur cycle E d'ouvert, c'est le cas des molécules aux structures dammarane, tirucallane ou lanostane. Les tirucallane et les lanostanes sont des isomères et n'ont pour distinction que la configuration de leurs carbones 13 et 14, en effet le tirucallane correspond au (13 α ,14 β ,17 α ,20S)-lanostane. Il nous a donc été impossible de déterminer le type exact de molécule que nous avons dans les résines. Les chromatogrammes ont alors été annotés du seul nom lanosta- pour des raisons de simplicité de lecture et nous parlerons de cette molécule dans la suite de cette partie, cependant nous avons gardé à l'esprit que la structure pouvait être en réalité de type tirucallane.

Il se peut aussi que le cycle A soit ouvert après oxydation de celui-ci comme nous l'avons vu dans la partie IV de cette thèse, nous parlons alors de composés de type seco.

a Triterpènes avec chaîne alkyle en C₁₇

Les trois familles de molécules évoquées possèdent des chaînes hydrocarbonées en C₁₇ qui vont se fragmenter en premier. La fragmentation de la dammaradiénone a été décrite avec une grande précision dans la littérature ^{41,78}. On observe figure 151 la fragmentation de sa chaîne alkyle en -43, -69, -81, -112, de plus le fragment 109 est visible dans le spectre de masse. La lanostadiénone présente une fragmentation très proche en -15, -67, -85 et -113. L'absence d'ion 109 provient de l'utilisation du spectre à 17eV permettant de mieux voir la fragmentation de ce composé. Les différences dans la fragmentation de + ou - 2 proviennent de la formation ou non de doubles liaisons lors du départ des fragments.

Le reste de la fragmentation est très différente : les ions 257 et 245 sont majoritaires pour la lanostadiénone alors que nous observons l'ion (aa) dû à une pseudo rétro Diels-Alder (rDA) pour la dammaradiénone comme vu précédemment (II.1.a.). La différence au niveau des lanostanes provient de la double liaison en C₈ qui ne permet pas d'effectuer une rétro Diels-Alder, il y a donc ouverture des cycles C et D donnant les composés (ak) et (al) présentés en figure 152. Les acides (iso)masticadiénoïques possèdent une telle structure avec une fonction carbonyle. On a vu précédemment que ce groupement a tendance à partir en début de fragmentation, on retrouve donc les ions 311 et 257.

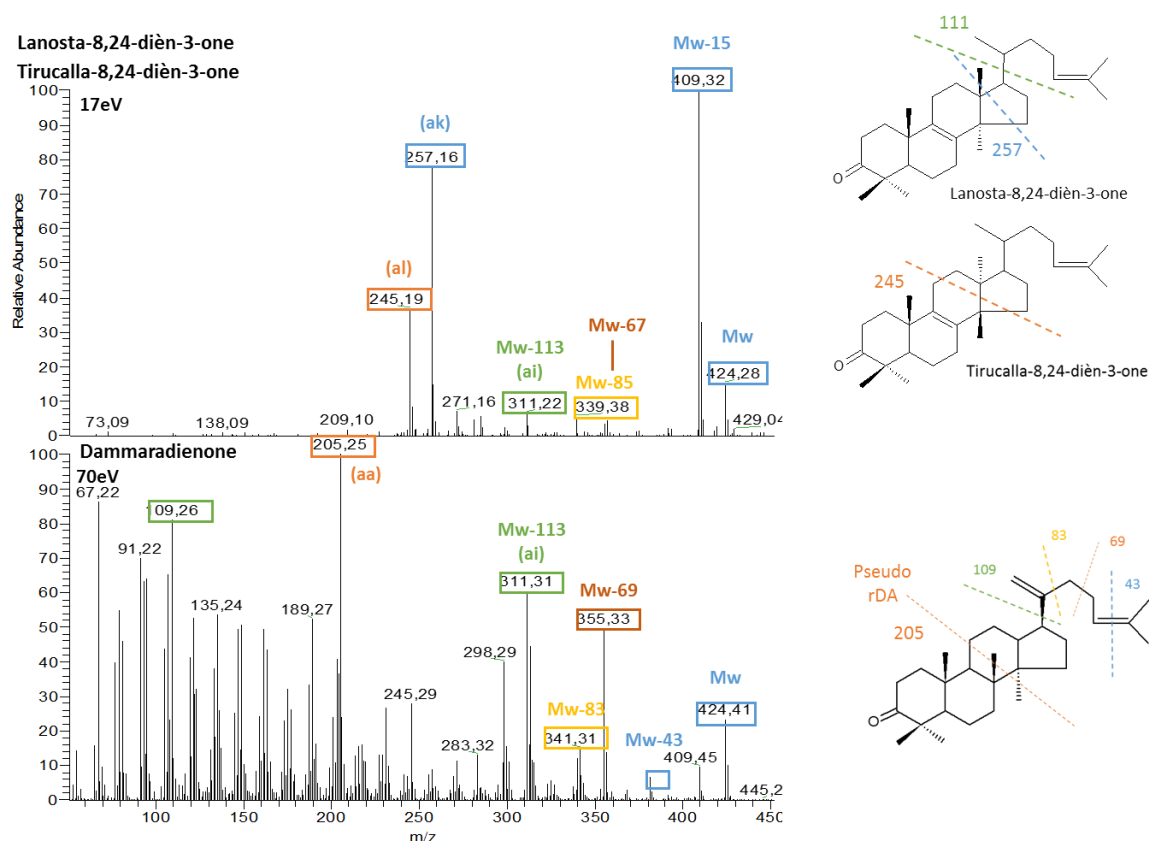


Figure 151. Spectres masse et fragmentation du lanostadiénone (méthode 17eV) et de la dammaradiénone.

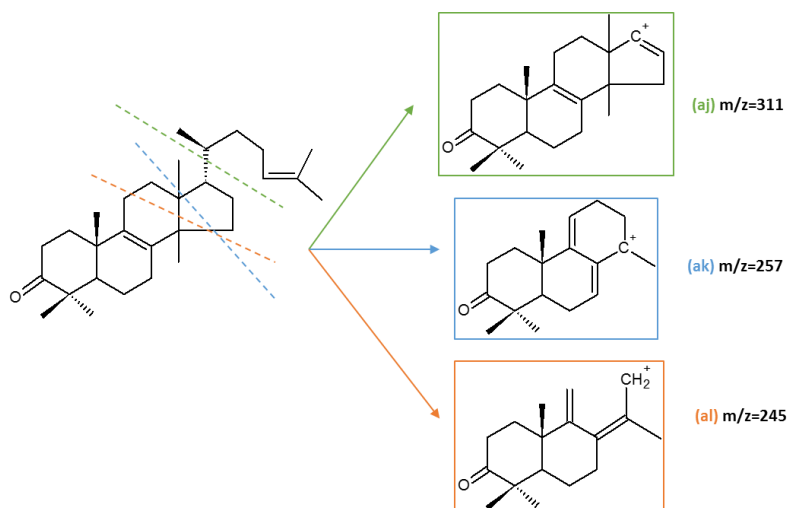


Figure 152. Proposition de fragmentation de la lastonadiénone.

b Dérivés hydroxylés

Lorsqu'une molécule est oxydée, la perte du groupement hydroxyle se faisant généralement en premier, on obtient un spectre de masse avec une fragmentation par la suite similaire à celle de la molécule non-hydroxylée comme nous l'avons vu dans le cas des diterpènes (I.4.a.). Cependant dans le cas des dammaranes, il y a tout d'abord perte d'une partie de la chaîne alkyle (figure 153) ce qui rend plus difficile l'identification.

Dans le cas du 3-hydroxydammaradiène, les pics principaux se situent à 385, 339, 189 et 109. La présence du 109 associé à celle de l'ion fragment 385 correspondant à Mw-113 nous a indiqué l'existence d'une chaîne alkyle du type dammaradiène. En regardant avec plus de précision la fragmentation initiale, les composés à -43 et -69 apparaissent aussi confirmant la présence d'une telle chaîne. Cependant l'absence de l'ion 205 nous indique une différence au niveau du C₃ par rapport à la dammaradiénone. D'après la figure 142 si on avait C₃H₂ alors on aurait un ion fragment à 191 or nous avons un fragment à 189 ce qui correspond à la présence d'une fonction hydroxyle en C₃. De plus l'ion 339 correspond à Mw -69-90 et s'explique par la perte d'une partie de la chaîne alkyle et d'un groupement hydroxyle ce qui vient confirmer la présence d'une fonction hydroxyle sur notre molécule. Ces différents éléments permettent de valider l'identification de ce composé comme une 3-hydroxydammaradiénone.

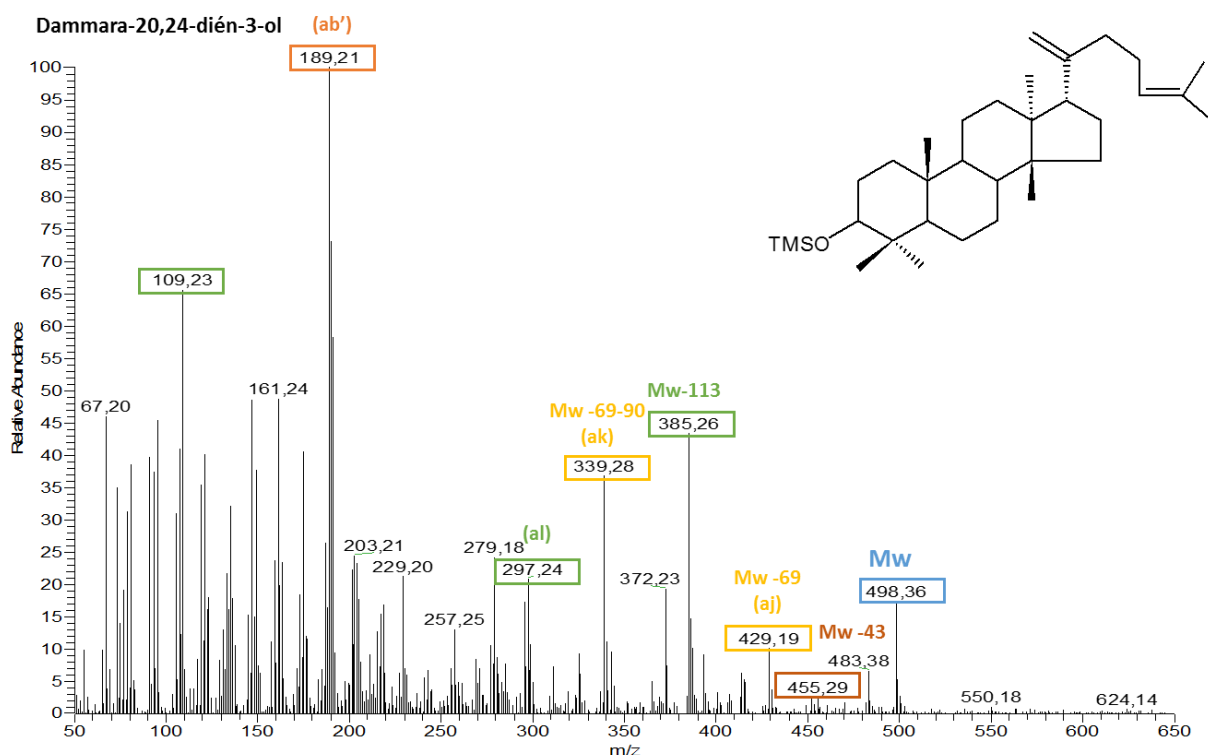


Figure 153. Spectre de masse du dammara-20,24-diène-3-ol.

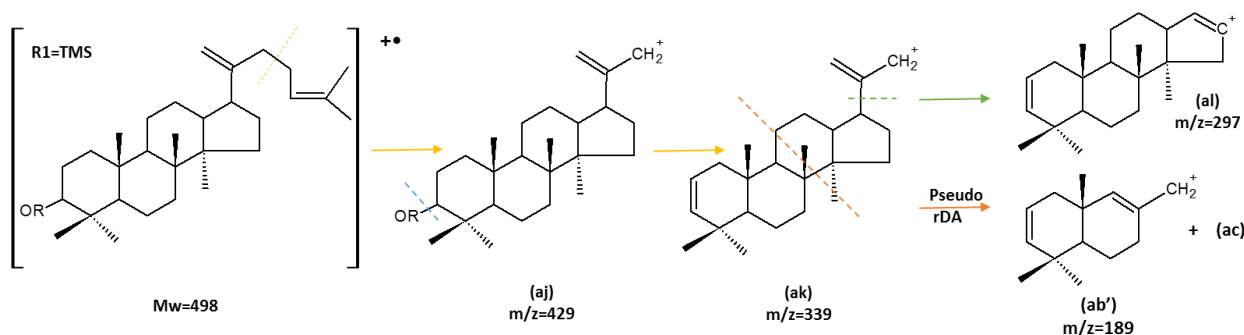


Figure 154. Proposition de fragmentation du 3-hydroxy-dammara-20,24-diène

3 Dérivés de type « seco »

Des dérivés seco apparaissent lors du photo-vieillessement des triterpènes. Ces composés formés par une réaction de type Norrish I ont leur cycle A ouvert (cf Partie IV) et deux groupements carboxyles. Il est plus facile d'observer ces phénomènes en étudiant le spectre donné par notre expérimentation à 17eV.

La fragmentation des composés seco est assez complexe car plusieurs phénomènes ont lieu en même temps (figure 155) :

- Une réaction de rétro Diels-Alder provoquant l'apparition des ions fragments (ac), (ad), (ab') et (ae) dont la formation a été expliquée précédemment (cf.II.1.)
- Une perte des groupements fonctionnels pour les triterpènes avec une fonction carboxyle ou alcool en C₂₈ ou une scission de la chaîne alkyl en C₁₇ lorsque celle-ci est présente.
- La fragmentation de la chaîne carboxylée en C₁₀ et de l'isopryle en C₅, caractéristiques aux composés seco, donnant des fragments à -118 correspondant à la perte du groupement carboxyle, -145 correspondant à la perte de la chaîne en C₁₀ et 309 dû à la perte des chaînes en C₁₀ et C₅.

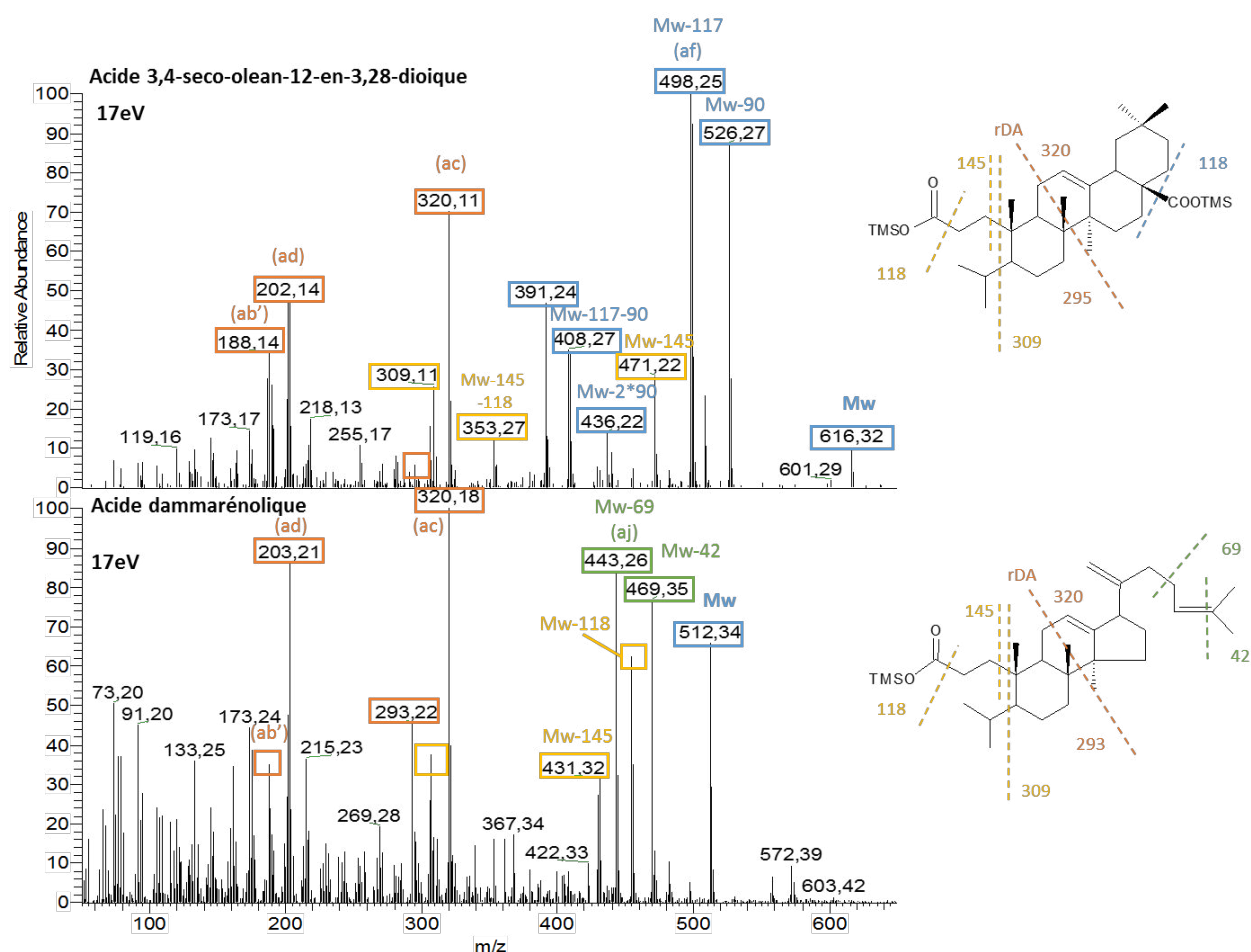


Figure 155. Spectres de masse et fragmentation de l'acide 3,4-seco-oléan-12-en-3,28-dioïque et de l'acide dammarénolique à 17 eV.

III Conclusion

L'étude de la fragmentation des spectres de masse de standards et des molécules présentes dans nos vernis a permis d'identifier de nombreux composés et d'établir des critères de caractérisation des différentes familles de terpènes. Des expérimentations avec une énergie électronique plus faible (17eV) et par SM/SM ont permis de mieux comprendre et de valider une partie des mécanismes de fragmentation proposés. Les ions fragments d'intérêt ont été recensés dans le tableau ci-dessous.

	ion	Intérêt
résines diterpéniques	121	Si fragment important, absence de double liaison sur le cycle B
	241	Ion fragment de la plupart des diterpènes d'intérêt
		SM/SM - 157 plus intense que 143 pour les pimaranes et vice-versa pour les abiétanes
	256	SM/SM - 2nd ion majoritaire: 227/229 pour pimaranes et 213/215 pour abiétanes
	284	SM/SM - Ion fragment 269 majoritaire pour les pimaranes et l'acide palustrique. Absent pour abiétanes (256 majoritaire)
	299	Présent chez les composés hydroxyDHA sur les cycles A, B et C
résines triterpéniques	187	Plus important chez les ursanes que chez les oléananes avec un -OH en C ₂₈
	189	Ion fragment présent dans la plupart des triterpènes provient en général d'un (pseudo)rDA
	218	Ion fragment important chez les molécules de type amyrine
	202/ 203 /204	Ions fragments présents chez la plupart des triterpènes, provient d'une (pseudo) rétro Diels-Alder
	205	Réaction rétro Diels-Alder + cétone en position C ₃ sur le cycle A (en général)
	257	Ion fragment important chez les lanostanes et tirucallanes
	320	Ion fragment des composés de type acides moronique et oléanonique
		SM/SM - ion 187: molécule de squelette ursane

Tableau 21. Liste des ions aidant à l'identification des molécules présentes et des résines utilisées dans les vernis étudiés avant et après photodégradation (TMS).

Partie VI Application aux vernis anciens et résines

En parallèle aux expériences en vieillissement simulé, nous avons mis en place des collaborations actives avec un large panel de conservateurs-restaurateurs afin d'analyser de « vrais » vernis anciens. Nous avons établi une feuille de prélèvement à renseigner par les professionnels afin d'avoir un maximum de renseignements sur les œuvres (annexe 3). Au final, nous avons réuni un corpus d'une vingtaine d'œuvres. Les prélèvements ont toujours été effectués par des conservateurs-restaurateurs professionnels et conservés dans du verre ou de l'aluminium afin d'éviter les pollutions induites par l'utilisation des sachets en plastique. Les résultats ont été traités avec la base de données constituée au cours de nos expérimentations sur les résines, vues précédemment, et sur les huiles (Annexe 7). Les fiches de renseignement des œuvres présentées sont données dans l'annexe 8.

Le solvant utilisé pour prélever le vernis a une influence sur les composés extraits et leurs proportions, c'est pourquoi il est important de le connaître. Toutefois, le choix du solvant est généralement pris par le professionnel afin d'éviter toute dégradation de l'œuvre.

I Vernis à bois

Les vernis à bois anciens sont de composition proche voire identique aux vernis à tableaux, nous les avons donc inclus dans cette étude.

1 Harpe Naderman

Des vernis provenant d'une harpe Naderman (XVIII^{ème} siècle) restaurée en 2011 par Mathilde Courrier lors d'un stage de M1 Conservation-restauration à la Cité de la Musique à Paris ont été analysés. Trois vernis différents apparaissaient sur la harpe : un vernis rouge sur la console, la colonne et la culée, un vernis jaune sur la caisse et un vernis transparent (oxydé) sur la table d'harmonie.

La harpe avait été examinée au préalable à la lunette loupe et sous lampe UV. Par observation à la lunette loupe, une couche colorée entre le bois et le vernis était apparue. La question d'un vernis transparent puis jauni avec le temps ou d'un vernis coloré intentionnellement était donc posée. De plus, une fluorescence jaune-orangé a été observée sur l'ensemble de la harpe : caisse, table d'harmonie, colonne, cuvette et console. L'hypothèse des restaurateurs était la présence d'un vernis au tampon, c'est-à-dire à l'alcool avec de la résine gomme laque (shellac) et copal.



Figure 156. Harpe Naderman, Cité de la musique (photo : © M. Courier)

La quantité de matière fournie étant très faible il s'est avéré impossible de faire toutes les analyses désirées. Le choix d'une analyse par CPG-SM était judicieux car cette technique nous apporte des informations sur la composition moléculaire de l'échantillon. Cependant, l'identification de la gomme-laque par cette technique nécessite une hydrolyse acide¹²³, conduisant à une forte variation de la composition chimique de l'échantillon et rendant impossible la comparaison avec les expériences de laboratoire. Nous avons donc effectué une analyse par CLHP pour le vernis rouge pour lequel nous avons un peu plus de matériel. Le chromatogramme a ensuite été comparé à ceux de standards du copal et de la gomme-laque (shellac) (Figure 157). Tous les vernis ont été analysés en parallèle par CPG-SM. L'étude des spectres de masse et la comparaison des résultats à notre base de données nous a permis d'identifier de nombreux composés réunis dans le tableau 22.

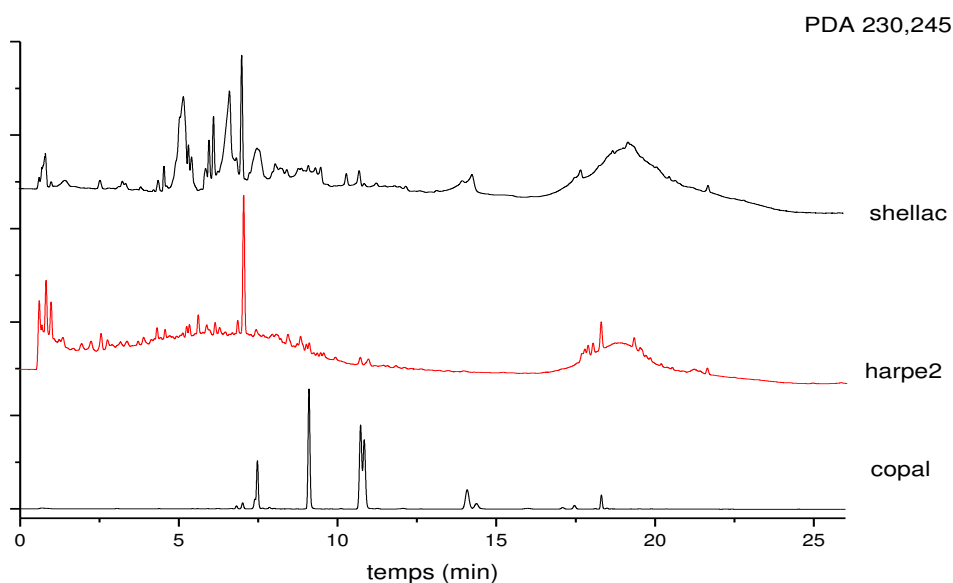


Figure 157. Chromatogramme CLHP de l'échantillon comparé à ceux du copal de Manille et de la shellac.

L'étude par CLHP montre la présence de marqueurs communs entre le vernis 2 et la gomme-laque et une forme générale du chromatogramme similaire. Les principaux marqueurs du copal de Manille n'apparaissent ni en CLHP, ni en CPG-SM. Ce n'est donc pas un vernis au tampon traditionnel.

t _R (min)	Attribution	Table d'harmonie	Vernis jaune	Vernis rouge (2)
24,55	acide pentadécanoïque	x	x	x
25,91	acide hexadécanoïque	x	x	x
27,2	acide heptadécanoïque	x	x	x
28,08	acide linoléique	x	x	x
28,14	acide oléique	x	x	x
28,45	acide stéarique	x	x	x
29,6	acide sandaracopimarique	x	x	x
30,21	squelette larixol	x	x	
30,33	acide isopimarique	x	x	x
30,44	DHA	x	x	x
30,59	squelette larixyl acétate	x	x	
32,5	1-monopalmitine	x	x	x
33,3	acide 7-oxo-DHA	x	x	x
42,05	1-octacosanol	x	x	x
42,17	cholestérol	x		
44,19	campestérol	x	x	x
44,99	heptacosane	x	x	x
45,9	β -sitostérol	x	x	x
46,01	triacontanol	x	x	x
47,24	dérivé cholestérol	x	x	x
47,33	α -amyrine	x		
47,52	squelette oléanane	x		x
49,02	oléanadiène			x
50,03	dotriacontane	x	x	x
50,27	acide moronique			x
50,38	acide oléanonique			x

Tableau 22. Liste des molécules identifiées au sein des vernis de la harpe (TMS)

Les 3 vernis étudiés ont des compositions différentes mais comportent de l'huile comme solvant, on note en effet la présence de nombreux acides gras. Les trois vernis sont donc des vernis gras.

Vernis table d'harmonie :

La présence de molécules diterpéniques telles l'acide pimarique ou le DHA révèle l'utilisation de résine de la famille des *Pinaceae*. Dans le cas présent, la présence de larixol et ses dérivés nous indique que cette résine provient d'arbre du genre *Larix*. Nous pouvons donc en déduire que de la térébenthine de Venise a été utilisée. Certains marqueurs de vieillissement, tel le 7-oxo-DHA, sont également présents. De plus, de nombreux stérols sont retrouvés et proviennent vraisemblablement de l'huile utilisée. Le cholestérol présent, d'origine animale, peut provenir d'une pollution de l'échantillon.

Les triterpènes de type α -amyrine et oléanonique nous indique la très probable présence conjointe d'une résine triterpénique.

Vernis jaune :

Le vernis jaune est composé également de térébenthine de Venise. Il semblerait cependant qu'il soit de composition moins complexe que le vernis se trouvant sur la table d'harmonie car aucune molécule triterpénique n'a pu être détectée. Ceci peut expliquer la différence de couleur apparente de ces deux vernis.

Vernis rouge :

Contrairement aux autres vernis, celui-ci ne possède pas de larixol, nous sommes donc en présence de résine de conifère différente de la térébenthine de Venise. Nous pouvons émettre la possibilité de térébenthine de Bordeaux, de térébenthine de Strasbourg ou de colophane. De plus, ces résines se colorent plus fortement. La présence d'une résine mastic a pu être mise en évidence par les différents triterpènes présents et notamment un de ses biomarqueurs, l'acide moronique.

Lors de l'étude en CLHP, le chromatogramme obtenu par ce vernis était proche de celui de la résine shellac. Ce vernis gras semble donc composé de deux ou trois résines : une résine de conifère, une résine mastic et probablement une résine de type shellac.

Conclusion :

Trois vernis différents ont été identifiés selon le lieu de prélèvement. Nous avons observé sur la table d'harmonie un vernis gras à base de térébenthine de Venise et d'une résine triterpénique. Un vernis semblable mais sans résine triterpénique a aussi été trouvé ainsi qu'un vernis rouge comportant de la résine de conifère n'étant pas de la térébenthine de Venise. Cette résine est réputée pour sa qualité mais est plus chère que celle des autres pins ce qui peut expliquer qu'elle n'ait été appliquée qu'à certains endroits. Le vernis rouge comporte aussi peut-être de la gomme-laque en faible quantité.

2 Vantaux de porte

Nous avons pu étudier un vernis apposé sur une porte datant du XII^{ème} siècle. Cette porte est restée en extérieur, à l'entrée d'une église, pendant plusieurs centaines d'années avant d'être abritée à l'intérieur de cette même église. Sous la couche de vernis se trouve une peinture qui pourrait être à l'œuf d'après des tests de microchimie (Annexe 8). La porte étant en bois de pin et exsudant de la résine à certains emplacements (rond rouge figure 158), une attention particulière a été prise afin de prélever uniquement des zones peintes et sans résine provenant de la porte.



Figure 158. Détail de la porte étudiée et prélèvement (Photo : © M. Kitaigorodski)

Nous avons effectué cette analyse dans le cadre de la restauration de cette porte par Maxime Kitaigorodski, conservateur-restaurateur. Deux séries de prélèvements ont été effectuées : tout d'abord 6 et puis 5 échantillons de vernis ont été récupérés et analysés. Les vernis ont été étudiés par IRTF et CPG-SM. Les échantillons présentent des spectres infrarouge et chromatogrammes assez similaires, ce qui laisse à penser que le même vernis a été utilisé sur toute la porte.

a Analyse IRTF

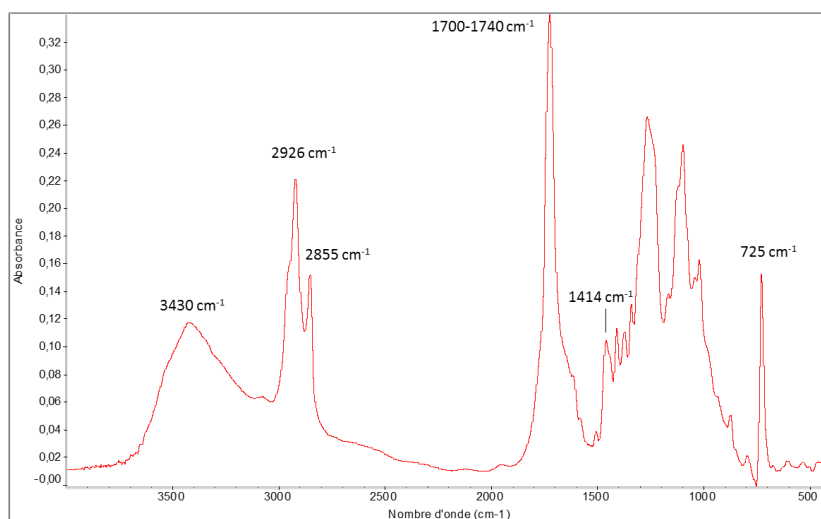


Figure 159. Spectre IRTF du prélèvement de vernis 2.

Les bandes absorbant à 2926 et 2850 cm^{-1} (groupements méthylènes), 3430 cm^{-1} (groupements hydroxyles), et 1700-1740 cm^{-1} (groupements carbonyles) permettent, sans ambiguïté, d'indiquer la présence de matériaux organiques de type résines et d'un corps gras (2855, 1414, 725 cm^{-1}). La forme de la bande à 2926 cm^{-1} semble indiquer une résine de type diterpénique.

b Analyse CPG-SM

Les différents vernis étudiés présentent des chromatogrammes similaires, avec une intensité de pics variant d'un vernis à l'autre (figure 160 et annexes 8). Certains composés ont pu être identifiés par comparaison avec notre base de données (tableau 23). De plus, l'analyse du coton utilisé lors du prélèvement a été effectuée afin d'éviter de mauvaises interprétations.

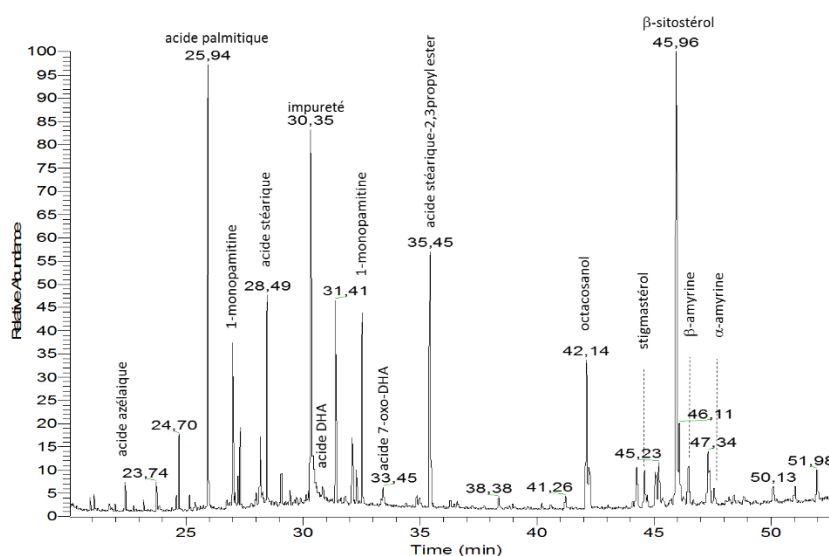


Figure 160. Chromatogramme du prélèvement de vernis 2.

Molécule	Attribution	Prélèvement 1						Prélèvement 2				
		v1	v2	v3	v4	v5	v6	v'1	v'2	v'3	v'4	v'5
acide subérique									x	x	x	x
acide azélaïque	huile végétale	x	x	x		x			x	x	x	x
acide tétradécanoïque									x	x	x	x
acide décanedioïque									x	x	x	x
acide palmitique	huile / corps gras	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
acide heptadécanoïque	huile / corps gras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
acide stéarique	huile / corps gras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
abiétatriène	résine diterpénique (Pinacée)	x		-								
acide déhydroabiétique (DHA)	résine diterpénique (Pinacée)	x		x	x	-		-	-	-	-	
docosanol	huile / corps gras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1-monopamitine	huile / corps gras	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x
acide docosanoïque	huile / corps gras								x	x	x	x
acide 7-oxo-DHA	résine diterpénique (Pinacée)	x	-	x	-	-	-		x		x	-
acide stéarique-2,3-propyl ester	huile / corps gras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
acide 15 hydroxy-7-oxo DHA	résine diterpénique (Pinacée)	x		x	x	x			-	-	-	
22-oxydocosanoate			-	-					x	x	x	x
octacosanol	huile / corps gras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
cholestérol	œuf	x	x	x	x	x	x	-	-	-	-	-
acétate d'α-tocophérol	œuf	-		-	-	-	-					
campestérol	huile végétale	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
stigmastérol	huile végétale	-	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x
β-sitostérol	huile végétale	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
triacontanol	huile / corps gras	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
β-amyrine	résine											-
α-amyrine	résine	-	-	-	-	-	-		x	x	x	x
dérivé oléan-12-en-3-one	résine triterpénique							-	x	x	x	x
12-hydroxy-oléanen-3-one	résine triterpénique									-	-	-
dérivé oléadiène	résine triterpénique											-
dammaradiénone	résine triterpénique											-

Tableau 23. Résultats de l'analyse en CPG-SM des différents échantillons de la porte du XIIème (TMS)

L'analyse par chromatographie gazeuse couplée au spectromètre de masse a permis de connaître la composition moléculaire du vernis utilisé. On peut distinguer plusieurs classes de composés :

- Différents acides gras et leurs produits de dégradation, les acides dicarboxyliques, sont caractéristiques de la présence d'huile ou de graisse.
- Des stérols, avec notamment des quantités importantes de sitostérol et de campestérol. Ces derniers sont exclusivement présents dans les huiles végétales.
- Des diterpènes, de la famille des abiétanes. On note ainsi la présence d'acide déhydroabiétique et ses produits de dégradation, avec notamment la présence d'abiétatriène. Ces composés sont présents dans les résines de conifères (*pinus*). L'absence de larixol nous fait

dire qu'il ne s'agit certainement pas de térébenthine de Venise. Nous pouvons penser qu'il s'agit donc plutôt de colophane ou de térébenthine de Bordeaux, toutes deux très utilisées.

- Des triterpènes, de type amyrine et dérivés de l'oléane. Malheureusement, ces molécules ne sont pas assez spécifiques pour nous permettre de déterminer la nature de la résine triterpénique utilisée.
- Du cholestérol et de l' α -tocophérol acétate. Le cholestérol seul pourrait venir d'une pollution anthropique (dépôt lorsque l'on touche la porte) mais conjugué à l' α -tocophérol acétate nous pouvons penser que cela provient d'œuf, si la peinture apposée sur la porte est bien une peinture à l'œuf.

c Conclusion

Nous sommes donc en présence d'un vernis gras composé majoritairement d'une résine de conifère et d'une résine triterpénique. Le vernis est homogène en termes de composition sur les différentes zones prélevées. Le second prélèvement comporte cependant plus de triterpènes et moins de molécules provenant de la peinture à l'œuf.

II Vernis à tableau

Un corpus de 19 tableaux dont 10 ex-votos a été étudié par infrarouge et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les tableaux échantillonnés ont été réalisés entre le XVII^{ème} et le XIX^{ème} siècle, mais une forte campagne de restauration ayant été effectuée au XIX^{ème} siècle, les vernis les plus anciens ont parfois été remplacés par des plus récents.

1 *Le martyre de Saint Paul*

Ce tableau se trouvait dans une église, entouré d'un retable datant de 1670. Il est supposé qu'il date de la même période que ce retable. Attribué au peintre Boeyermans, « Le Martyre de Saint Paul » a été ramené en France par les armées Napoléoniennes en même temps qu'un tableau de Rubens situé dans la même église. Les tableaux ont été découpés, roulés, acheminés en bateau jusqu'à Lille puis en charrette jusqu'à la capitale. Ces tableaux ont tout d'abord séjourné à Paris où ils ont été retendus sur châssis et restaurés au Louvre. Les œuvres sont aussi exposées au Luxembourg lors d'une grande exposition sur Rubens avant d'être envoyées dans le sud en 1821. Le tableau de Rubens se trouve aujourd'hui à Lyon alors que la toile de Boeyermans est partie à Aix-en-Provence. Si le Rubens a été renvoyé pour restauration en 1850, il semble que le tableau de Boeyermans n'ait subi aucune nouvelle restauration et nous pouvons donc penser que cette œuvre n'a pas été revernie depuis 1821.

« Le Martyre de St Paul », restauré au CICRP de Marseille soulève de nombreuses interrogations, en particulier quant à l'auteur véritable de l'œuvre. Il existe en effet au British Museum de Londres une esquisse de Rubens du tableau datant de 1637. Quelques différences ont néanmoins été notées entre le tableau et l'esquisse (nombre d'angelots...). Cependant, lors de la restauration de 2014, les restaurateurs se sont aperçus que certains éléments avaient été recouverts lors de la restauration de 1821, révélant une plus grande similarité entre les deux dessins. Boeyermans n'a jamais été élève de Rubens, et celui-ci est mort en 1640, soit 30 ans avant la date supposée de fabrication du retable. L'étude des techniques et matériaux utilisés pour cette œuvre est donc primordiale pour mieux connaître cette œuvre. C'est dans cette optique que le laboratoire a travaillé sur plusieurs échantillons de vernis et fait des stratigraphies sur la demande de l'équipe chargée de la restauration de l'œuvre.

Pour le premier prélèvement, trois échantillons de vernis ont été prélevés au coton (figure 161), et 5 prélèvements ont été réalisés pour stratigraphie à proximité des trois derniers ainsi que dans une zone comportant un repeint. Par la suite, lors du dévernissage et de la restauration, une couche inconnue est apparue, comportant peut-être du vernis, un second prélèvement a été fait sur l'ensemble de la zone concernée à ce moment-là.

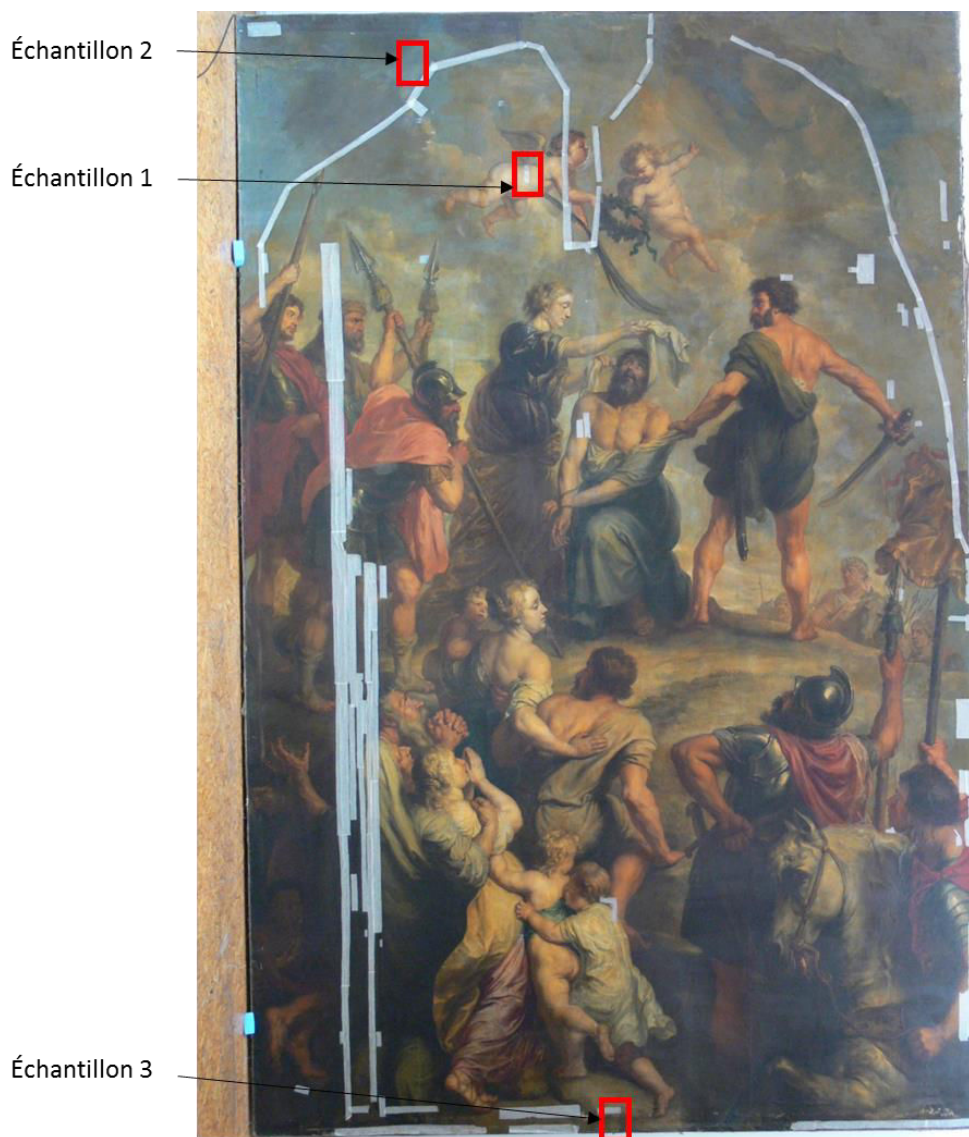


Figure 161. "Le Martyre de Saint Paul, Boeyermans, échantillonnages de vernis effectués lors du 1^{er} prélèvement (Photo : ©T. Martel).



Échantillon 1



Échantillon 2



Échantillon 3

Figure 162. Détails des échantillonnages

Pour le premier prélèvement, nous avons effectué une analyse IRTF sur les échantillons 1 et 3 seulement car nous avons peu de matière pour l'échantillon 2 et préférons nous assurer un bon signal pour les analyses en CPG-SM.

Le second prélèvement présentait lors de son extraction deux phases : une de couleur jaune et une transparente. Nous les avons traitées séparément afin d'essayer de comprendre leur composition.

a Analyse IRTF

Prélèvement 1

La forme globale du spectre infrarouge des différents échantillons permet d'indiquer la présence de matière organique. De plus les bandes caractéristiques des corps gras sont absentes des spectres IRTF. Nous en déduisons que nous n'avons pas d'huile présente dans nos échantillons.

De nombreuses bandes d'absorption, dont les bandes à 1175 et 1240 cm^{-1} , indiquent la présence d'une résine vieillie. Les expériences en vieillissement simulé ont montré que la bande autour de 1700 cm^{-1} s'élargit au cours de la dégradation photochimique de ce genre de résine. Or on observe une bande plus fine pour le prélèvement 3, ceci semble indiquer une dégradation moins avancée que pour le prélèvement 1.

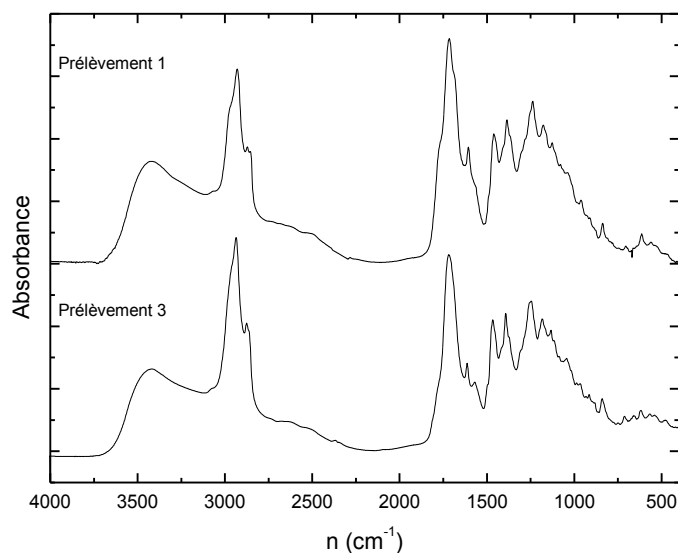


Figure 163. Spectres infrarouges des échantillons 1 et 3.

Plusieurs bandes sont caractéristiques de résines diterpéniques: 2932 cm^{-1} (liaison C-H), 2870 cm^{-1} (liaison C-H), 1716 cm^{-1} (liaison C-O), 1384 cm^{-1} (liaison -CH₃) et 1324 cm^{-1} . Nous n'observons aucune bande caractéristique de résines triterpéniques.

Les bandes centrées sur 1608 cm^{-1} , 706 cm^{-1} et 652 cm^{-1} et un épaulement à 1276 cm^{-1} sont caractéristiques de résine de conifère. De plus, dans le cas du prélèvement 1, l'enveloppe et la structuration de la bande centrée sur 1700 cm^{-1} semble indiquer la présence d'une résine de type térébenthine ou colophane.

Prélèvement 2

Ainsi, pour ce prélèvement deux phases distinctes ont été analysées : une phase 1 jaune et une phase 2 incolore. Il n'a pas été possible de faire la pastille KBr de la phase 2. Le spectre infrarouge de la phase 1 est très différent de ceux de résine que nous avons pu étudier depuis le début de cette thèse. Il ne s'apparente donc pas à une résine mais peut-être à une gomme car le profil général en est plus

proche (figure 164). Il est certain que de nombreux composés différents sont présents d'où la difficulté à identifier les produits utilisés par le peintre.

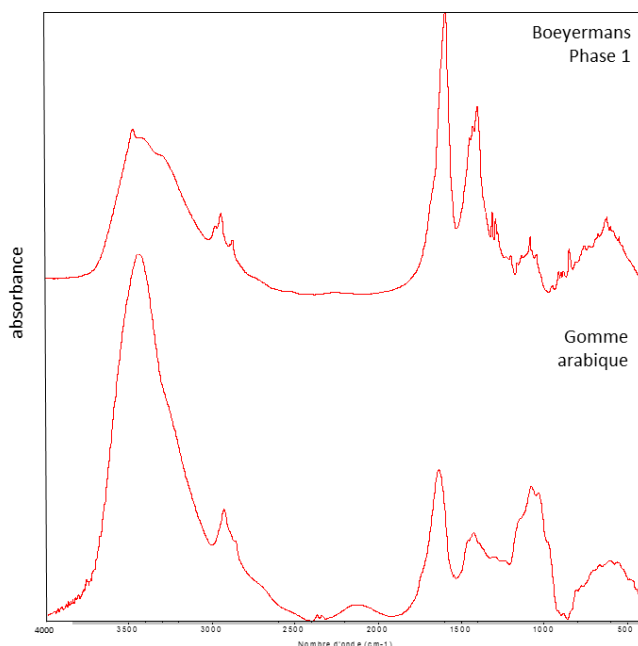


Figure 164. Comparaison des spectres IRTF de la phase 1 du second prélèvement du "Martyre de Saint Paul" et de la gomme arabique.

b Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Prélèvement 1

Les trois échantillons ont été analysés par CPG-SM. Une analyse du coton utilisé a aussi été effectuée afin de ne pas prendre en compte les composés relargués par celui-ci. Les résultats sont regroupés dans le tableau 24 et les chromatogrammes sont donnés en figure 165 et 166 et annexe 8.

Échantillons 1 et 2

Les deux premiers prélèvements présentent des résultats similaires si on exclut le signal du au coton. Les chromatogrammes présentent de nombreux pics correspondant à des molécules diterpéniques oxydées (acides 3 et 7 hydroxy-DHA, 7-oxo-DHA) voire très oxydées (plusieurs acides dihydroxy-DHA, l'acide 7-oxo-15-hydroxy-DHA et d'autres molécules oxydées non identifiées). Comme présenté précédemment dans cette thèse, le DHA et ses dérivés sont caractéristiques de la résine de *pinus*.

Il n'y a aucune trace de résine triterpénique (mastic / dammar).

La résine présente dans les deux premiers échantillons est donc une résine fortement dégradée. Il peut s'agir de colophane ou térébenthine à l'exception de la térébenthine de Venise dont les marqueurs chimiques caractéristiques n'apparaissent pas. L'absence d'huile montre que le vernis apposé était un vernis alcoolique ou un vernis maigre.

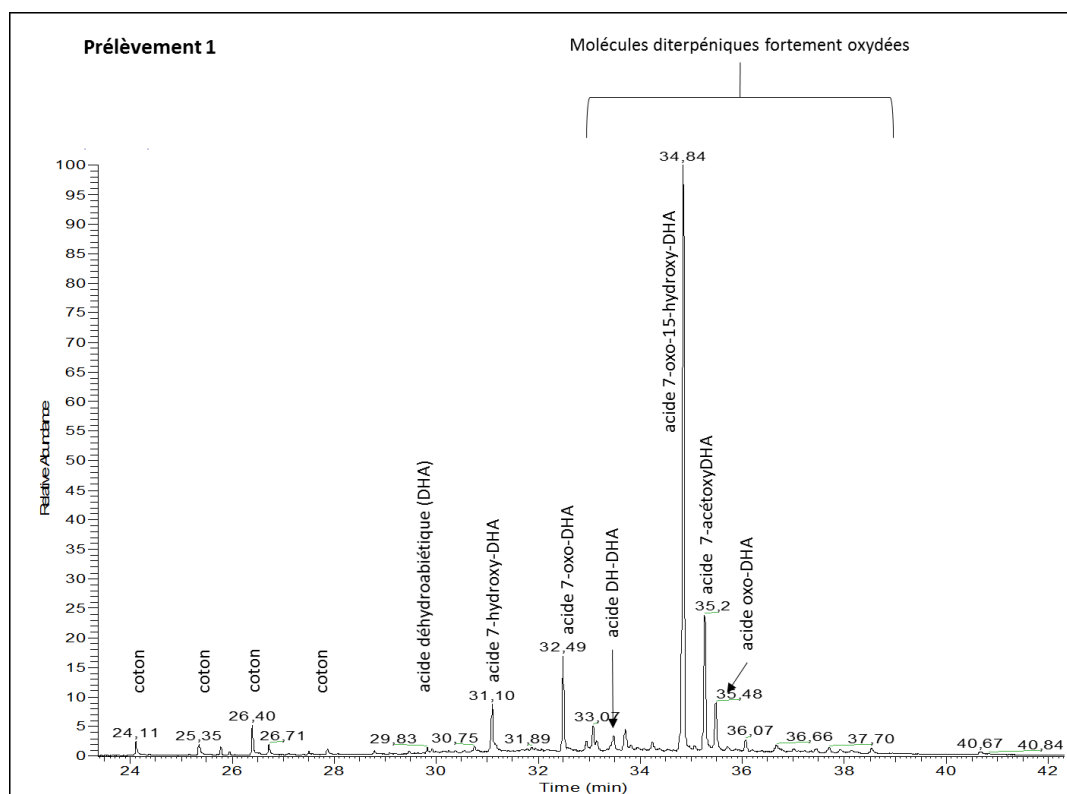


Figure 165. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 1 du "Martyre de saint Paul" (CPG-SM, triméthylsilylation)

Échantillon 3

Le troisième prélèvement présente, au contraire des deux précédents, des molécules caractéristiques de résine « fraîche », peu dégradée (acide pimarique, acide sandaracopimarique, acide isopimarique) en plus des molécules de type DHA oxydés et fortement oxydés dont nous avons parlé précédemment. Si on regarde la proportion de ces molécules par rapport au DHA il y a aussi une forte différence. Le DHA est ici le pic majoritaire. La dégradation photochimique du vernis a été beaucoup plus faible que pour les autres prélèvements.

Il s'agit à priori du même vernis alcoolique ou maigre à base de résine de conifère mais moins dégradé. Cette différence provient certainement du lieu de prélèvement. En effet, il s'agit du bord de la toile, soit un endroit qui devait être protégé de la lumière par le bois du cadre ou retable.

On s'aperçoit que comme lors de nos expérimentations les produits d'oxydations se forment avec le vieillissement et qu'il existe différents degrés d'oxydation. Cependant nous observons aussi des différences. En effet, dans le cas de ce tableau le 7-oxo-DHA, molécule qui avait plutôt tendance à disparaître dans nos échantillons, est présent ainsi que le 7-oxo-15-hydroxy-DHA, molécules que nous n'avions pas observée. Les différences entre nos expérimentations et le vernis ancien peuvent provenir de diverses raisons : conditions d'irradiation (durée, environnement...), dégradations thermiques, réactions ayant lieu uniquement dans le noir ou encore de l'influence de la formulation.

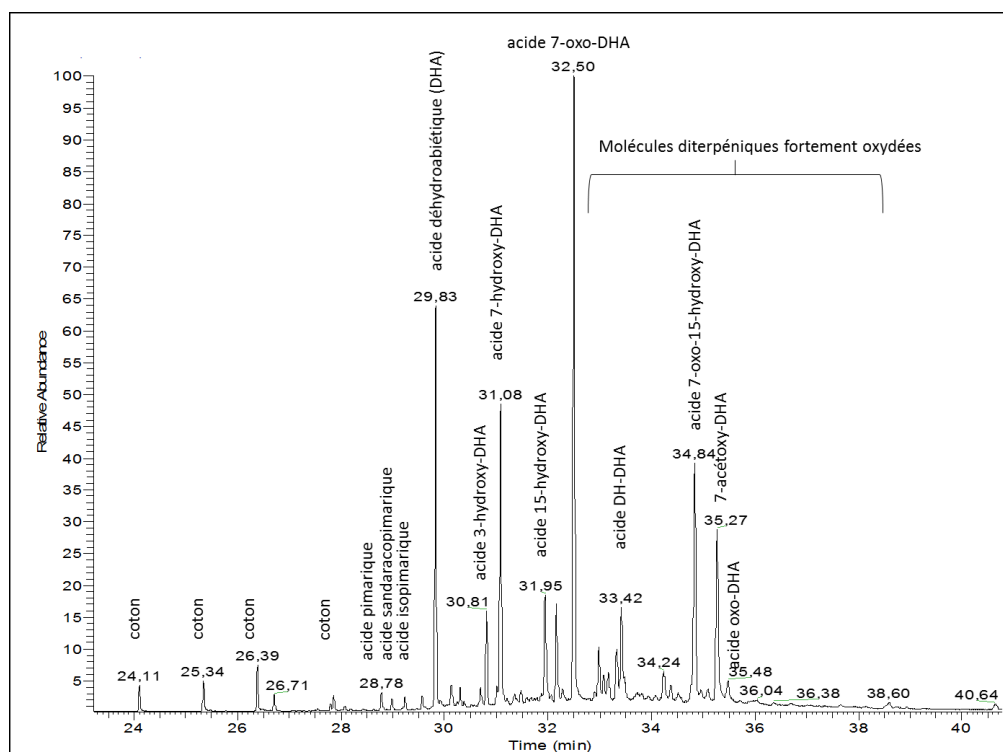


Figure 166. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 3 du "Martyre de saint Paul" (CPG-SM, triméthylsilylation)

t _R (min)	Attribution	éch. 1	éch. 2	éch. 3
24,11	coton	X	X	X
25,35	coton	X	X	X
26,4	coton	X	X	X
26,71	coton	X	X	X
27,8	inconnu colophane			X
28,08	inconnu colophane			X
28,78	acide pimarique			X
29,01	acide sandaracopimarique			X
29,25	acide isopimarique			X
29,57	acide DH-DHA			X
29,75	coton		X	
29,83	acide déhydroabiétique (DHA)	X	X	X
30,82	acide 3-hydroxy-DHA		X	X
31,1	acide 7-hydroxy-DHA	X	X	X
31,91	acide 15-hydroxy-DHA		X	X
32,16	acide DH-DHA		X	X
32,49	7-oxo-DHA	X	X	X
32,93	dihydroxy-DHA	X	X	
33,43	7,15 dihydroxy-DHA	X	X	X
34,84	7oxo-15hydroxy-DHA	X	X	X
35,26	7-acétoxyDHA	X	X	X
37,66	22-docosanol		X	-

Tableau 24. Composés observés par CPG-SM dans les trois échantillons du prélèvement 1.

Prélèvement 2

Dans la phase jaune, les molécules identifiées sont pour la plupart du type sucres et quelques molécules dérivés du DHA. Quant à la seconde phase on y observe des molécules caractéristiques des huiles (acides gras, campesterol, stigmasterol...) (Annexe 7). On retrouve aussi une grande quantité de molécules non identifiées, de signature identique, que nous avons attribuées au solvant utilisé. En effet pour le second prélèvement, l'échantillonnage s'est effectué en utilisant un tensioactif.

Les gommages sont formés de polysaccharides ce qui confirmerait l'observation faite en infrarouge. La gomme la plus utilisée en peinture était la gomme arabique mais nous ne pouvons déterminer avec certitude que c'est celle utilisée sur ce tableau. La résine de conifère était déjà retrouvée dans le vernis supérieur de l'œuvre par contre il n'y avait pas d'huile. Celle-ci provient peut-être de la couche picturale ou a été volontairement utilisée lors d'un probable premier vernissage avec la résine diterpénique et la gomme.

c Conclusion

Le vernis appliqué sur ce tableau est un **vernis maigre ou alcoolique** composé de **résine de conifère** (colophane ou térébenthine à l'exception de la térébenthine de Venise) et **fortement oxydé** du fait de son exposition prolongée à la lumière. On retrouve aussi sur ce tableau une fine couche comportant de l'huile, une gomme et de la résine de pin, certainement la même que pour le vernis.

2 Corpus d'ex-votos

Les vernis de dix ex-votos ont été analysés. Certaines de ces œuvres sont datées ou signées. Une description plus détaillée ainsi que les résultats analytiques sont présentés dans l'annexe 8.

ex-voto	Composition du ou des vernis	
725	huile végétale, résine de conifère et résine triterpénique très dégradées	
726	huile végétale, résine de conifère et résine dammar dégradées	
728	huile végétale, une résine de conifère peu présente dégradée et résine mastic fraîche	
729	huile végétale, résine de conifère et résine dammar fortement dégradées	
731	huile végétale et résine triterpénique non identifiée	
734	huile végétale et résine	
744	huile végétale, résine de conifère et résine dammar dégradées	
746	huile végétale, résine de conifère et résine dammar dégradées	
748	huile végétale, résine de conifère fraîche et résine triterpénique non identifiée	
754	nuée	huile végétale, résine de conifère et résine mastic peu dégradées
	sol	
	ciel	huile végétale, résine de conifère dégradée et résine mastic fraîche

Tableau 25. Composition des échantillons prélevés sur les différents ex-votos

Tous les vernis retrouvés sont des vernis à l'huile avec une ou plusieurs résines. Selon la composition des résines et leur état de dégradation nous avons pu parfois déterminer la présence de différentes couches de vernis grâce à la différence de dégradation entre les résines retrouvées. Les vernis étant des mélanges complexes il ne nous a pas toujours été possible d'identifier tous les composés présents.

3 Autres tableaux

Les vernis de huit autres tableaux provenant de différents musées ont été étudiés. Tous comme les exemples précédents les vernis de différents tableaux allant du XVII au XIX^{ème} siècle ont été analysés par IRTF et CPG-SM. On remarque dans le tableau récapitulatif (tableau 26) que nous observons au XIX^{ème} siècle une majorité de vernis gras, seuls deux de nos tableaux comportent des vernis alcooliques ou maigres. De plus, ces deux-là ont un vernis qui semble identique, ceci peut être dû à une restauration de même nature.

Pour le tableau représentant un paysage de marine, il y a certainement deux vernis car le niveau de dégradation de notre résine diterpénique est différent de celui de la résine triterpénique.

Une description plus détaillée de ces tableaux et des résultats associés peut être trouvée en annexe 8.

	datation	Identification
Don Gabet	1812	Huile végétale, une résine de conifère et une résine dammar
Portrait d'homme	1872	Huile végétale et résine de conifère
Paysage de Marine		Huile végétale, résine de conifère dégradée et mastic peu dégradé
Baron Portal	1883	Huile, résine de conifère et résine triterpénique non identifiée
La toilette avant le sacre	vers 1865	Huile végétale et résine dammar
VIEN	XIII ^{ème}	Résine de conifère et résine diterpénique non identifiée
St Pierre	XII ^{ème}	Résine de conifère et résine diterpénique non identifiée
La guérison de l'aveugle né	1823	Mélange de plusieurs résines et d'un corps gras (huile, graisse ou cire)

Tableau 26. Analyses et identifications de différents vernis de tableaux

4 Conclusion

L'étude de vernis anciens fournis par les restaurateurs a permis de mettre en applications nos résultats et d'utiliser la base de données créée à cet effet. On remarque que la plupart des vernis ont une composition proche avec un résine triterpénique mastic ou dammar, une résine de pinacée et de l'huile. Cette ressemblance peut provenir du fait de l'uniformisation des recettes à partir du XVII^{ème}, et les « modes » de vernissage et de restauration. La présence de restauration et revernissage se retrouve dans certains tableaux par la différence de dégradation des résines retrouvées. On notera que dans ce cas le nouveau vernis comporte de la résine triterpénique ce qui correspond à l'abandon des résines diterpéniques au profit des résines triterpéniques comme décrit dans la littérature.

Nous avons pu déterminer la nature de la plupart des échantillons qui nous ont été fournis, ce qui montre la bonne corrélation entre nos résultats et la dégradation naturelle, et valide notre protocole de photovieillissement. Nous retrouvons en effet la plupart des molécules observées lors de notre étude. Toutefois la grande complexité des formulations des vernis et des différents phénomènes pouvant avoir lieu ne permettent pas toujours une identification claire.

On note en particulier quelques différences comme l'absence des composés « seco », ce qui rejoint une observation faite auparavant par Van der Doelen ⁴⁴. Néanmoins nous avons vu dans la partie IV que ces composés ne se formaient pas dans le cas de vernis gras, or la plupart de nos échantillons contiennent de l'huile, il semble donc logique de ne pas les rencontrer.

Par ailleurs la photodégradation de la colophane ou térébenthine observée dans le cas du « Martyre de Saint Paul » montre une très grande proportion d'acide 7-oxo-DHA et de dérivés hydroxylés et aucune trace des pimaranes ni du DHA pour la partie la plus exposée au soleil. Le temps d'exposition

de cette œuvre est bien plus long que celui simulé par nos expérimentations, ce qui nous permet d'avoir une vision de la dégradation sur un plus long terme. La disparition des pimaranes et du DHA peuvent s'expliquer par les mécanismes de photodégradation que nous avons présentés dans la partie III, cependant comme dit précédemment l'augmentation du 7-oxo-DHA n'apparaît pas dans nos expérimentations. Ce composé se forme donc très probablement via des processus non photochimiques de dégradation naturelle.

Nous remarquons aussi que les sesquiterpènes ne sont jamais présents. Étant donné qu'il est peu probable que nous n'ayons analysé aucun vernis maigre, nous en déduisons que sur un temps d'exposition plus long que le nôtre, les composés finissent par totalement disparaître.

D Conclusion générale et perspectives

L'importance des résines dans l'Histoire en fait un matériau organique de choix depuis des milliers d'années. Dans le cadre de cette thèse, cinq résines utilisées dans la confection de vernis à tableaux ont été étudiées : la sandaraque, le copal, la colophane, le mastic et la dammar. Afin d'identifier au mieux les vernis anciens, l'analyse de la composition moléculaire des résines fraîches peut s'avérer insuffisante. En effet, le vieillissement photochimique et les interactions avec le solvant sont primordiaux pour comprendre le devenir d'un vernis naturel. Dans cette étude, nous avons essayé de prendre en compte au mieux ces paramètres. Pour cela, nous avons effectué des recettes à base d'alcool, d'huile et d'essence de térébenthine en nous basant sur des textes anciens de référence. De plus, nous avons effectué un vieillissement artificiel en enceinte d'irradiation en faisant varier la gamme des longueurs d'onde d'excitation. Ainsi, l'expérimentation nous a permis de travailler avec des échantillons au plus proches de ceux rencontrés aujourd'hui par les conservateurs-restaurateurs sur les œuvres. En parallèle, nous avons pu étudier de vrais échantillons de vernis à tableau afin de valider nos résultats.

L'étude des manuscrits et livres concernant la fabrication de vernis a permis d'établir une chronologie dans l'apparition des techniques et de constater une connaissance empirique des phénomènes de dégradation des vernis chez les peintres. Les résines diterpéniques dont le jaunissement était connu ont été remplacées par les résines triterpéniques. Quant à l'alcool en tant que solvant, il a fait place à l'essence de térébenthine, plus souple et moins sujette à des craquelures. De large campagnes de restauration ont été effectuées, raréfiant la présence de vernis originel sur les œuvres datant d'avant le XVIII^{ème} siècle. Cependant, il a semblé important de prendre également en considération les vernis alcooliques et des résines diterpéniques dans notre étude. En effet, comme nous l'avons constaté dans notre étude de cas, les vernis apposés sur les objets peints en bois ont été moins souvent restaurés et possèdent parfois toujours un vernis d'époque.

Les vernis ont été étudiés grâce à différentes techniques analytiques spectroscopiques et spectrométriques. L'étude des vernis frais a été complétée par l'étude des vernis artificiellement photo-vieillis, ainsi que, généralement, une étude cinétique. La connaissance de l'évolution dans le temps des vernis soumis à la lumière est essentielle à la compréhension des phénomènes de dégradation observés en musée et à l'identification d'échantillons réels.

L'étude par infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'établir plusieurs critères de caractérisation des résines fraîches et vieilles. Si les résines fraîches sont identifiables par cette technique, après irradiation, la distinction entre les différentes sortes est particulièrement ardue. Il est cependant possible de déterminer leur nature di ou triterpénique grâce à la forme de la bande des CH entre 2850 et 3050 cm^{-1} . De plus, l'huile possède des bandes très spécifiques permettant de déterminer facilement si nous sommes en présence d'un vernis gras. Cette technique permet donc de donner de premières informations sur le vernis analysé. D'autre part, le suivi cinétique de la dégradation a montré la perte de liaisons C=C et C-H et l'augmentation des liaisons C-O et C=O traduisant des phénomènes d'hydratation des doubles liaisons, de scission, et d'oxydation des molécules. Ces observations sont en parfait accord avec les résultats rencontrés par la suite en CPG-SM.

Les analyses en CPG-SM ont permis d'identifier une grande partie des molécules composant les vernis frais et vieillis. Pour cela, nous avons étudié les réactions de fragmentation en spectrométrie de masse et élaboré des procédures en SM/SM afin de récupérer un maximum d'informations sur les molécules observées. En effet, les résines sont composées de très nombreuses molécules de structures pouvant être proches, ce qui peut rendre complexe leurs identifications. Grâce à l'étude poussée de la fragmentation des spectres de standards, ainsi que celle de certains composés apparaissant dans nos échantillons, nous avons pu établir des critères d'identification de familles de molécules. La méthode SM/SM est un outil puissant afin de valider les mécanismes de fragmentation et de connaître la nature des ions.

La colophane est composée de pimaranes et d'abiétanes, et est une résine facilement identifiable. Elle possède, en effet, pour des marqueurs chimiques comme l'acide déhydroabiétique et ses dérivés qui se retrouvent dans la résine fraîche mais aussi photo-dégradée. Cette résine a été très souvent employée et nous l'avons d'ailleurs retrouvée dans la plupart de nos échantillons de vernis anciens. La cinétique de photo-vieillessement de ces résines est assez lente, et la comparaison des résultats de nos expérimentations avec les vernis anciens montre que d'autres phénomènes de dégradation ont lieu, menant en particulier à la formation d'acide 7-oxo-DHA et de ses dérivés.

La sandaraque est composée majoritairement d'acide sandaracopimarique et ses dérivés, de labdanes (acide 3-hydroxy-éperuïque, acide pinifolique, et acides (iso)agathique) et de phénols (sugiol et ferruginol). Après une irradiation équivalente à environ 38 ans en musée, la sandaraque présente toujours, en majorité, ces molécules, auxquelles s'ajoutent des composés provenant de leur photodégradation : des nor-sandaracopimaradiène et d'autres molécules de type labdanes. L'identification de la sandaraque au sein d'un vernis vieilli semble donc pouvoir s'effectuer grâce à la détection de ces composés. Cependant, nous avons constaté grâce à l'étude d'une résine âgée d'une centaine d'année que d'autres phénomènes non photochimiques pouvaient avoir lieu amenant à la formation entre autre d'acide isopimarique et impliquant la disparition des labdanes. La sandaraque est donc une résine qui peut s'avérer compliquée à identifier dans le cas de vernis à tableaux anciens.

Le mastic contrairement aux deux résines diterpéniques précédentes possède une composition très différente après photodégradation. Les composés de la résine fraîche et en particulier ses biomarqueurs : l'acide moronique, l'acide oléanonique et les acides (iso)masticadiénoïque sont dégradés. Ils laissent place à des composés de type seco et nor-oléananes. Cependant les composés de type seco n'apparaissent pas ou très peu dans les vernis gras et maigres. Ceci peut expliquer que ces composés ne soient jamais retrouvés dans les vernis anciens. En effet, les vernis anciens à base de mastic sont rarement alcooliques, il est souvent difficile de les identifier sans présence des biomarqueurs. Les dérivés de type nor-oléanane et oléananes sont donc les meilleurs marqueurs que nous ayons pour l'identification du mastic.

Comme le mastic, la dammar subit une forte transformation moléculaire lors du photovieillessement. Néanmoins, elle se distingue du mastic par son grand nombre de dérivés de la dammaradiénone et la présence d'ursènes et lupanes. Il est donc possible d'identifier celle-ci par la cooccurrence de tels composés, en particulier par la présence de dérivés hydroxylés de la dammaradiénone qui sont absents dans la mastic.

Conclusion générale et perspectives

Lors du photo-vieillessement plusieurs mécanismes de dégradation sont observés. Comme remarqué lors de l'étude en infrarouge, on s'aperçoit que les phénomènes de photo-dégradation sont souvent similaires pour les différentes résines. Les quatre phénomènes majoritaires que nous avons pu dégager dans ce travail sont les suivants :

- La scission : on observe la perte du groupement carboxyle par scission dans toutes nos résines, donnant lieu à l'apparition de 18-nor-abiétènes et 18-nor-pimarènes dans le cas des résines diterpéniques et 28-nor-oléananes chez les triterpènes.

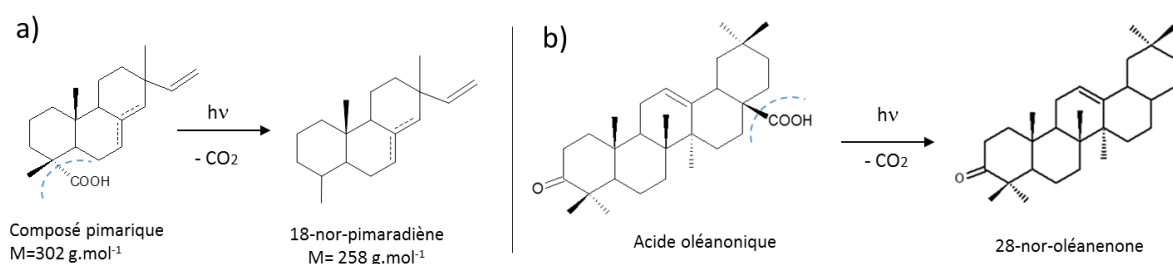


Figure 167. Formation des composés type nor- pour a) les pimaranes et b) l'acide oléanonique.

- L'hydroxylation : Les molécules s'hydroxylent sous l'effet de la lumière en particulier au niveau de leurs doubles liaisons. Ce phénomène semble récurrent autant chez les diterpènes que les triterpènes.

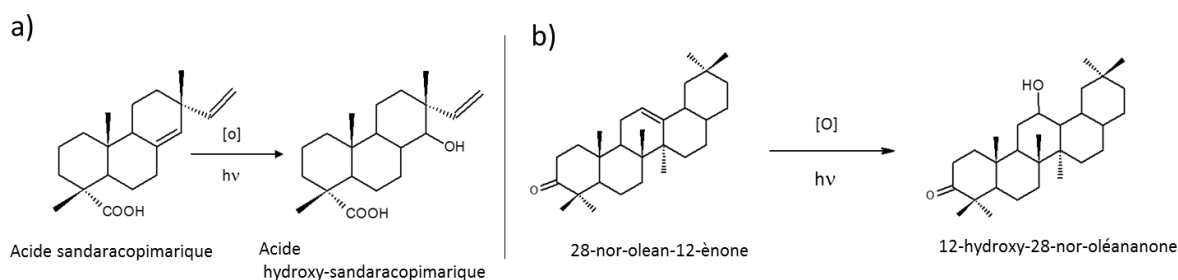


Figure 168. Hydroxylation de a) l'acide sandaracopimarique et b) du 28-nor-oléan-12-ène

- L'oxydation de type Norrish I : l'ouverture du cycle A sous l'action de la réaction de Norrish n'apparaît que chez les triterpènes en grande concentration et possédant une cétone en position 3, soit chez les acides moronique et oléanonique et la dammaradiénone. Cependant ce phénomène dépend fortement de l'environnement chimique, et apparaît préférentiellement dans le cas d'un solvant alcoolique.

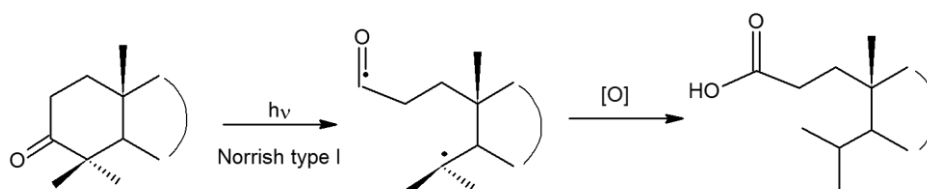


Figure 169. Schéma de réaction de Norrish I sur le cycle A.

- L'isomérisation : elle s'applique en particulier chez les diterpènes, on l'observe entre les composés abiétiques, agathiques et aussi pimariques. Le déplacement des doubles liaisons semble s'effectuer photochimiquement au cours de l'irradiation.

Conclusion générale et perspectives

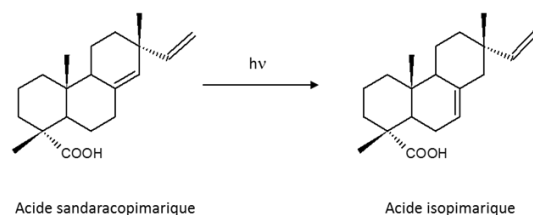


Figure 170. Isomérisation de l'acide sandaracopimarique.

Pour chaque solvant, nous observons bien entendu des marqueurs spécifiques : de nombreux sesquiterpènes pour les vernis maigres, et des acides gras et des monoglycérides pour les vernis gras. La présence de tels composés permet de connaître la technique utilisée, parfois d'identifier une retouche ou un revernissage, et surtout de chercher des composés spécifiques à l'altération des résines dans un tel médium. Le choix du solvant utilisé dans la fabrication du vernis va ainsi influencer la composition du vernis frais et photo-vieilli.

Nous observons généralement les mêmes molécules en proportions différentes dans les vernis alcooliques et maigres. Cependant, des différences notoires sont observées dans les cinétiques. En effet, les marqueurs chimiques des vernis maigres ont tendance à se dégrader moins vite que ceux des vernis alcooliques dans le cas des diterpènes. En effet, nous avons observé que les pimaranes et abiétanes n'étaient presque pas affectées par la photo-dégradation dans le cas du vernis maigre. Dans le cas des triterpènes, la cinétique de disparition de nos composés est plus rapide. La formation de composés de type seco est néanmoins nettement plus lente que dans le cas des vernis alcooliques.

La présence d'huile va engendrer une forte différence dans la composition des vernis gras. De façon générale, nous avons observé que les composés contenant des fonctions alcool semblaient mieux se solubiliser. Mais la différence s'effectue parfois même au niveau de molécules possédant une structure particulière. En effet, les composés de type abiétiques sont presque absents de nos vernis gras à la colophane, limitant la formation d'acide déhydroabiétique. De même, les composés seco et 3-oxo-28-nor-oléanol n'apparaissent pas dans le vernis gras au mastic. Il faut aussi noter qu'il y a une influence notable sur la cinétique des composés : l'acide (iso)masticadiénoïque disparaît plus vite que pour les vernis alcoolique mais la dammaradiénone et le 3-hydroxy-dammaradiène ont au contraire une cinétique de disparition bien plus lente.

Nous avons voulu observer les différences de dégradation provoquées par la présence d'une vitre devant l'œuvre. Il s'avère que cela dépend fortement du type de molécules, soit la présence d'une vitre semble ralentir le phénomène de photodégradation comme dans le cas des abiétanes, oléananes et ursanes soit il n'a aucune influence comme dans le cas des pimaranes. Dans tous les cas, le vitrage au mieux ralentira les phénomènes observés et n'est pas suffisant pour les stopper. De plus, dans notre étude, il ne change en rien la nature des molécules formées.

L'étude en CPG-SM des résines a permis d'effectuer une base de données qui s'est avérée efficace dans le cadre de l'identification d'un corpus de vernis naturels allant du XII^{ème} au XX^{ème} siècle. Cependant, il ne nous a pas toujours été possible d'identifier avec précision la résine utilisée et nous avons remarqué des différences de composition avec nos vernis expérimentaux. En effet, nos études ont porté sur des vernis « idéaux » ne comportant qu'une seule résine, or la plupart des vernis en

contenaient plusieurs. Il faut aussi prendre en compte les différentes conditions d'exposition en particulier le temps de simulation, et le fait que d'autres résines que celles étudiées dans cette thèse ont pu être utilisées.

Une des problématiques récurrentes lors de l'étude d'un vernis anciens est la complexité du mélange. En effet, celle-ci peut avoir deux effets négatifs pour notre analyse : le solvant ou la résine peuvent masquer une autre résine et, les interactions complexes entre les différents matériaux peuvent provoquer des différences dans les mécanismes de dégradation. Chaque cas étant différent au niveau des interactions, il est difficile de tous les considérer. Cependant, nous pouvons voir un composé ou une famille de composés masqués par un autre en effectuant une extraction de ceux-ci. La technique de polymères à empreintes moléculaires a montré de premiers résultats encourageants à ce sujet. Pouvoir isoler le DHA et ses dérivés permettraient d'identifier la colophane dans des mélanges où la résine se trouve en faible proportion. Des expérimentations sur résine et échantillons de vernis à tableaux doivent être effectués afin d'améliorer le rendement et la spécificité selon les critères désirés. Si les résultats sont concluants, la fabrication de MIPs spécifiques à d'autres marqueurs des diterpènes et des triterpènes peut être envisagée. Ils nous permettraient d'extraire nos composés d'intérêt des mélanges complexes que sont les vernis à tableaux. Les résines se retrouvent non seulement dans les vernis mais aussi dans les baumes de momies ou empennages de lances dont les mélanges sont aussi, voire plus, complexes et plus anciens. Le développement d'une telle technique pour les sciences appliquées au Patrimoine serait donc un véritable atout.

La photodégradation n'est pas le seul type d'altération se déroulant dans les vernis. De plus, les aspects environnementaux tels la température, le taux en oxygène, l'humidité... ont une influence sur les processus de dégradation. Des phénomènes différents sont à constater en particulier pour nos résines diterpéniques. En effet, la résine Bourgeois ayant passé une centaine d'année dans l'obscurité d'un placard présente un profil très différent de celle de nos expérimentations et la colophane du « Martyre de St Paul » présente une forte concentration en acide 7-oxo-DHA alors que nos expérimentations ont montré sa disparition. D'une part des phénomènes de dégradation thermique sont à envisager : nous ne savons pas comment a été fait le vernis à base de colophane, une chauffe prolongée lors de la fabrication pourrait engendrer des changements importants dans la composition chimique. D'autre part, notre irradiation s'est effectuée en continu alors que les vernis subissent en réalité un cycle jour/nuit. Certains mécanismes peuvent se dérouler uniquement dans l'obscurité auquel cas notre expérimentation n'a pas permis de les reproduire. Une irradiation incluant des cycles d'obscurité, visant à vérifier cette hypothèse, reste donc à être effectuée sur nos vernis expérimentaux. Ainsi, les vernis sont des mélanges complexes qui n'ont pas livré tous leurs secrets. De nombreux travaux sur le sujet sont donc à espérer dans le futur afin d'élucider les phénomènes non expliqués.

E Annexes

Annexe 1. Vernice liquida : recettes à travers les siècles

Formule de Theophilus (12^e)¹⁰ :

- _ Mettre huile de lin et sandaraque finement broyée dans un récipient
- _ Chauffer sans porter à ébullition jusqu'à ce que un tiers se soit évaporé.

Autre :

Quantités : 2/3 d'huile et 1/3 de résine (en poids)

- _ Chauffer séparément l'huile et la résine. La résine est mise dans un pot fermé, avec un second pot troué en son fond et scellé sur celui-ci, le tout avec un agitateur.
- _ Quand la résine est fondue, rajouter l'huile.
- _ Faire chauffer ensemble, sans bouillir.
- _ Retirer du feu, couvrir et laisser refroidir.

Formule de Jacobus de Tholeto, 1440 (Manuscrit de Bologne)⁹ :

Quantités : 2 parts de sandaraque, 1 part d'huile de lin

- _ Bouillir la sandaraque dans l'huile de lin à feu doux
- _ Si vernis trop dur (épais?) rajouter de l'huile
- _ Laisser bouillir ½ heure.

Manuscrit de Bologne (15^e)³:

262. Quantités: 2 lbs d'huile commune, 2 lbs d'huile de lin fraîche, 30 à 40 gousses d'ail, 1 lb de sandaraque, 6 ou 8 blancs d'œuf, pierre d'alun.

- _ Faire bouillir les deux huiles ensemble jusqu'à ce que la moitié se soit évaporée.
- _ Dans un nouveau récipient faire bouillir l'huile restante et ajouter les gousses d'ail nettoyées et hachées menu et un peu de roche d'alun. Laisser bouillir.
- _ Sortir du feu et ajouter petit à petit la sandaraque en agitant continuellement.
- _ Quand le mélange devient presque froid ajouter les blancs d'œuf bien battus et chauds.
- _ Mélanger le tout et laisser reposer un jour au soleil.
- _ Garder dans un lieu froid.

Formule de Vasari (peintre italien, 1511-1574)⁴ :

Quantités : 3 lbs d'huile de lin, 1 lb de sandaraque.

- _ Faire bouillir l'huile de lin puis y rajouter la sandaraque finement broyée.
- _ Une fois la résine incorporée chauffer modérément tout en agitant en continu.
- _ Lorsque le mélange devient épais, comme du miel fondu, si le vernis fait des fils on peut arrêter la cuisson.
- _ Une fois refroidi, le passer à travers un linge.

Manuscrit de Marcian (1520)⁶¹ :

Quantités : 1 oz de sandaraque, 3 oz d'huile de noix, encens (alun).

- _ Faire bouillir l'huile à feu doux
- _ Rajouter la sandaraque petit à petit jusqu'à dissolution et rajouter en même temps de l'encens voire de l'alun.
- _ Passer à travers un linge puis laisser au soleil. Un solide que l'on retirera se forme.

Formule de Rossello (1575)⁵⁸ :

Quantités : 1 lb de sandaraque, 4 lbs d'huile de lin.

- _ Chauffer séparément la sandaraque et l'huile
- _ Incorporer petit à petit l'huile bouillante dans la sandaraque.
- _ Laisser bouillir tout en agitant

_ Quand le mélange devient épais et assez ferme retirer du feu et passer à travers un linge.

Vernice grossa _ Formule de Raffaello Borghini (fin16^e)⁶⁵ :

Quantités : 1 oz d'huile de lavande et 1oz de sandaraque finement broyée (pour + de lustre mettre une plus grande quantité de sandaraque).

_ Faire bouillir et bien mélanger

_ Apposer tiède sur l'œuvre. Ce vernis est agréable et odorant.

Recette de vernice liquida présentée par Sir C.L. Eastlake (1793-1865)⁴ :

Quantités : 4 oz d'huile de lin, 1,5 oz de sandaraque.

_ Chauffer l'huile de lin dans un récipient en cuivre et enlever la mousse se formant en surface.

_ Mettre la sandaraque à chauffer dans un autre récipient avec un fond d'huile de lin.

_ Rajouter l'huile petit à petit dans la sandaraque.

_ Laisser bouillir un moment.

Variante : La sandaraque peut être broyée et rajoutée dans l'huile.

D'après Donato Aldoense il faut ajouter la sandaraque après que l'huile soit cuite sinon elle brûle. De plus il conseille de laisser refroidir un peu l'huile avant d'incorporer la sandaraque¹³.

Annexe 2. Bandes infrarouges caractéristiques

Résine		Bibliographie	3500 - 2650 cm ⁻¹	1750 - 1600 cm ⁻¹	1500 - 580 cm ⁻¹ region empreinte
Diterpénique	général	49,85,90,91	3050-2990 ν (-C=C-); 3070-3088 ν (=C-H); 2937 δ_{xx} (C-H), CH ₃ , CH ₂ ; 2844 δ_x (C-H), CH ₃ , CH ₂	1718-1690 ν (C=O), 1644 ν (C=C)	1384 d(-CH ₃), 1448-1445 δ_{xx} (CH ₃); 1386 δ_x (CH ₃); 888 δ (CH ₂) hors du plan
	colophane	85,88	2936 ν (C-H), 2870 ν (C-H)	1697 ν (C=O); 1610-1615	1496, 1365, 1275, 1239, 1151, 1130, 1107, 980, 910, 823, 707, 652
	sandaraque		2933 ν (C-H); 2873 ν (C-H); 2849 ν (C-H); 2646-2654 ν (C-H)	1694 ν (C=O); 1643 vinyle	1497, 1466, 1449, 1329, 1315, 1259, 1259-1263, 1236, 1213, 1153, 972, 909, 885-890, 856, 823, 789-792
	copal		2933 ν (C-H); 2873 ν (C-H); 2849 ν (C-H); 2646-2654 ν (C-H)	1694 ν (C=O); 1643 vinyle	1466, 1449, 1329, 1315, 1259-1263, 1228, 1149, 889, 850, 795
Triterpénique	général	46,49,85,90,91	3446-3425 ν (O-H), 3079-2650 ν (=C-H) augmentation avec le vieillissement, 3050-2990 ν (-C=C-), 2948 ν_{xx} (C-H), CH ₃ , CH ₂ ; 2868 ν_x (C-H), CH ₃	1713- 1706 ν (C=O); 1658-1639 vinyle	1456-1455 δ (CH ₃), δ (CH ₂) 1378-1384 δ_x (CH ₃) 1037-1035 ν (C-O-C) éther et ν (C-O) alcool
	mastic		2949 ν (C-H), 2874 ν (C-H)	1717 ν (C=O); 1650 vinyle	1458-1460, 1245, 1161, 1115, 1046, 1008, 837, 580
	Dammar		2950 ν (C-H)	1713 ν (C=O); 1647 vinyle	1459, 1379 δ_x (CH ₃), 1307 ν (C-H), 1251 ν (C=C), 1180 and 1154 ν (C-C) _{sat} or (C-H) _{cycle} aromatique, 1083 et 1032 ν (C-O)
Huile				1750-1730 ν (C=O)	1418 ν (C-O)

Tableau 27. Bandes infrarouges caractéristiques des différentes résines usuellement utilisées dans la fabrication de vernis d'après la littérature

Annexe 3. Fiche de prélèvement

Description de l'œuvre

Titre :

Auteur :

Propriétaire :

Dimensions :

Technique :

Datation :

Signature :

Inscription :

État de conservation**Conditions de conservation** (lieu, exposition, environnement...)**Histoire de l'œuvre si connue** (Conditions de conservation passées, restaurations effectuées précédemment)**Protocole utilisé pour l'enlèvement du vernis** (zone de prélèvement, solvant(s) utilisé(s), technique de nettoyage)**Remarques éventuelles sur l'aspect visuel du vernis** (couleur...)

Photo(s)

Analyse urgente : Oui ☐ Non ☐

Laboratoire de Chimie appliquée à l'Art et à l'Archéologie
Université des Sciences
33 rue Pasteur
84000 AVIGNON

Annexe 4. Analyses CLHP des standards diterpéniques

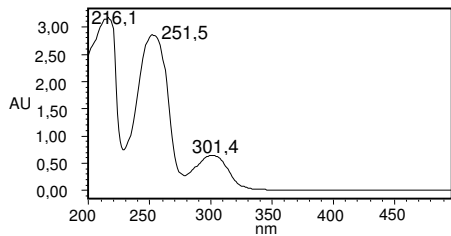
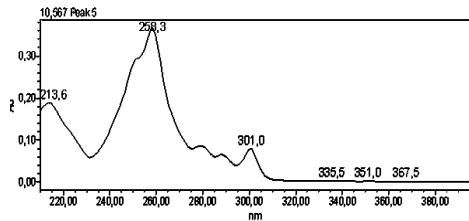
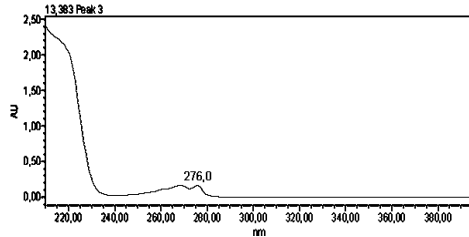
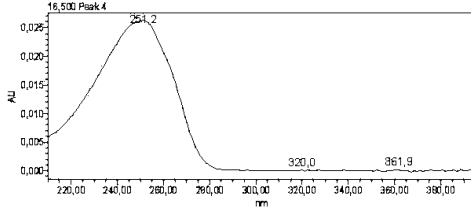
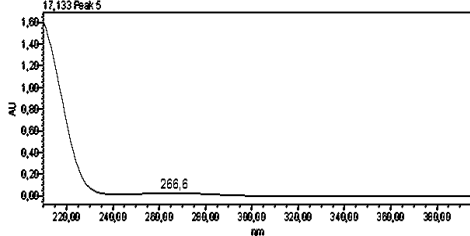
tr	standard	Spectre UV
10,12	ac. 7-oxo-DHA	 <p>UV spectrum of ac. 7-oxo-DHA. The x-axis represents wavelength in nm (200 to 450), and the y-axis represents absorbance (AU) (0.00 to 3.00). The spectrum shows three distinct peaks: a sharp peak at 216.1 nm, a broader peak at 251.5 nm, and a smaller peak at 301.4 nm.</p>
10,56	rétonène	 <p>UV spectrum of rétonène. The x-axis represents wavelength in nm (220.00 to 380.00), and the y-axis represents absorbance (AU) (0.00 to 0.30). The spectrum shows several peaks: a small peak at 213.6 nm, a major peak at 250.3 nm, a smaller peak at 301.0 nm, and three very small peaks at 335.5 nm, 351.0 nm, and 367.5 nm.</p>
13,38	DHA	 <p>UV spectrum of DHA. The x-axis represents wavelength in nm (220.00 to 380.00), and the y-axis represents absorbance (AU) (0.00 to 2.50). The spectrum shows a broad peak at 276.0 nm and a very small peak at 300.0 nm.</p>
16,5	pimarane	 <p>UV spectrum of pimarane. The x-axis represents wavelength in nm (220.00 to 380.00), and the y-axis represents absorbance (AU) (0.000 to 0.025). The spectrum shows a broad peak at 251.2 nm and two very small peaks at 320.0 nm and 361.9 nm.</p>
17,13	pimarane	 <p>UV spectrum of pimarane. The x-axis represents wavelength in nm (220.00 to 380.00), and the y-axis represents absorbance (AU) (0.00 to 1.60). The spectrum shows a broad peak at 266.6 nm and a very small peak at 300.0 nm.</p>

Tableau 28. Analyses CLHP de standards diterpéniques

Annexe 5. Chromatogrammes et identifications moléculaires des vernis vieillis, après méthylation

I Colophane

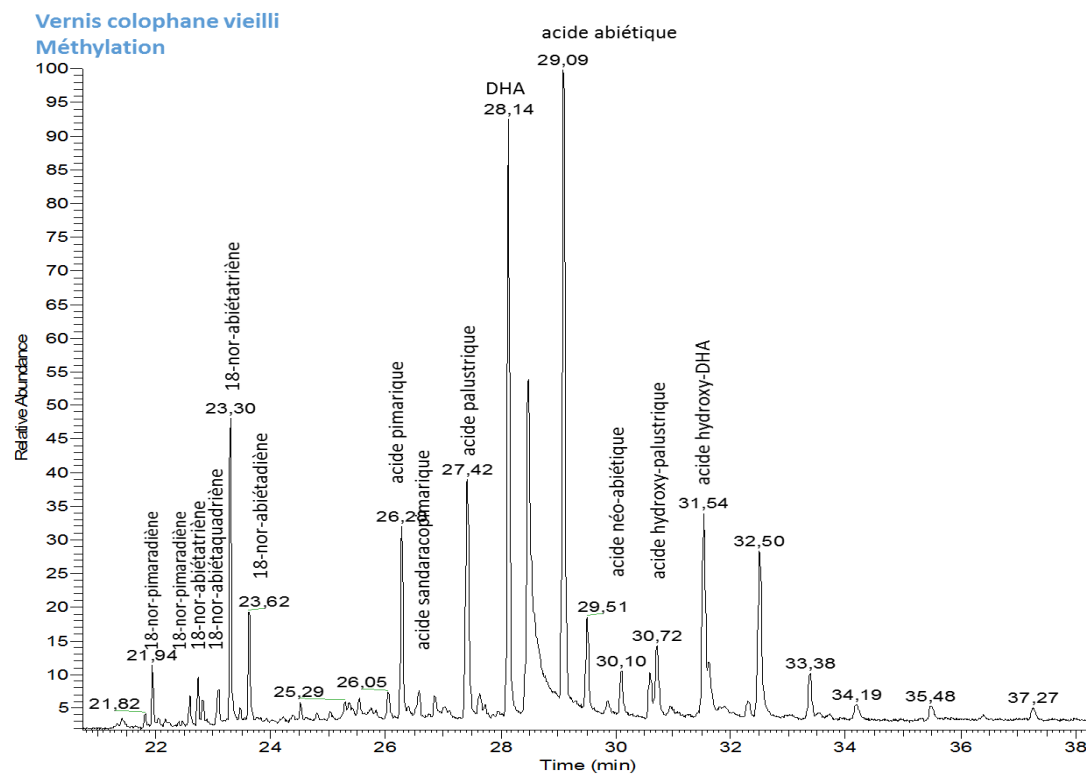


Figure 171. Chromatogramme et identifications des principaux pics de la colophane vieillie 300 h après méthylation.

II Mastic

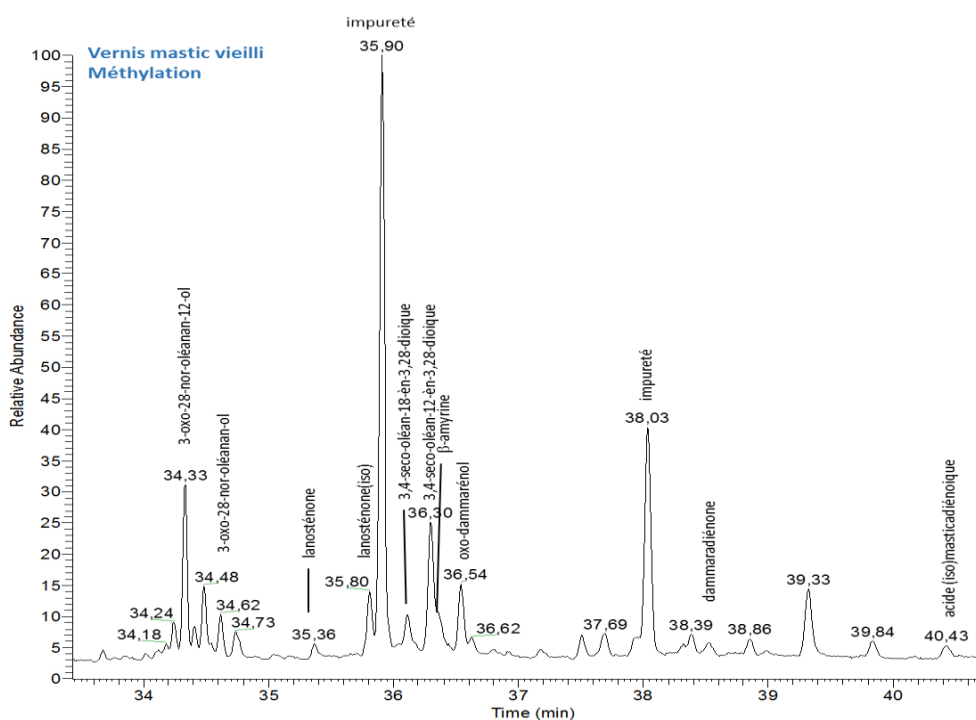


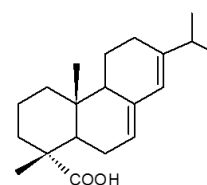
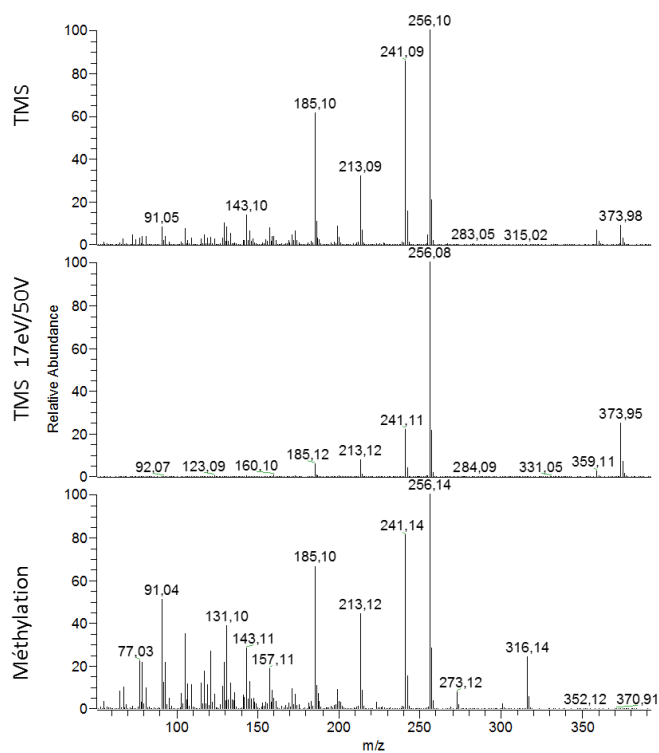
Figure 172. Chromatogramme et identifications des principaux pics du mastic vieillie 300 h après méthylation.

Annexe 6. Glossaire des spectres de masse des di et triterpènes présents dans les résines par triméthylsilylation (TMS) et méthylation

I Diterpènes

1 Abiétanes

Acide abiétique

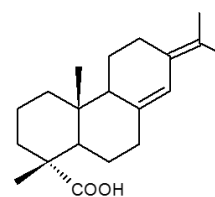
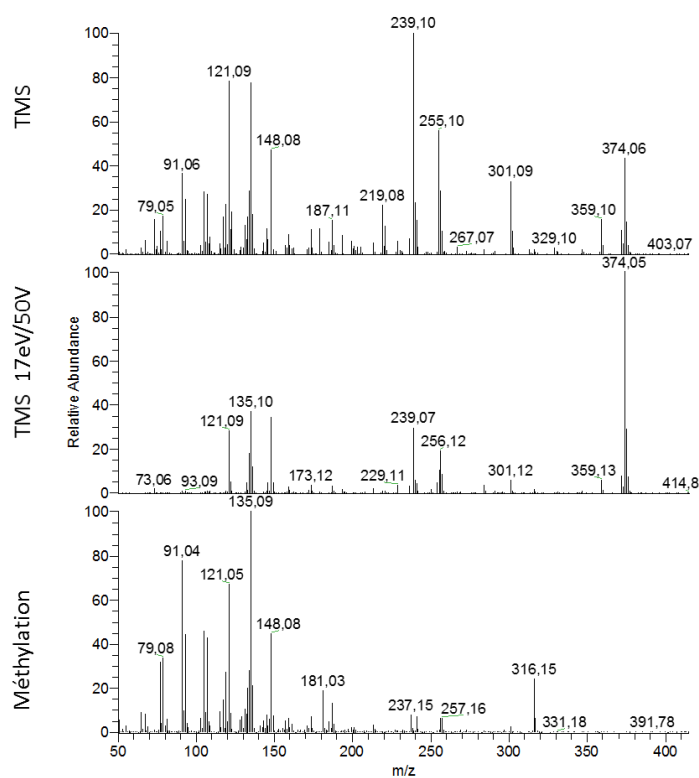


$M = 302 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 374$

$M_w (\text{Me}) = 316$

Acide néoabiétique

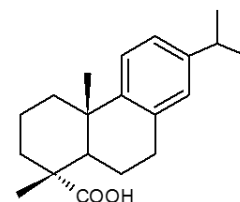
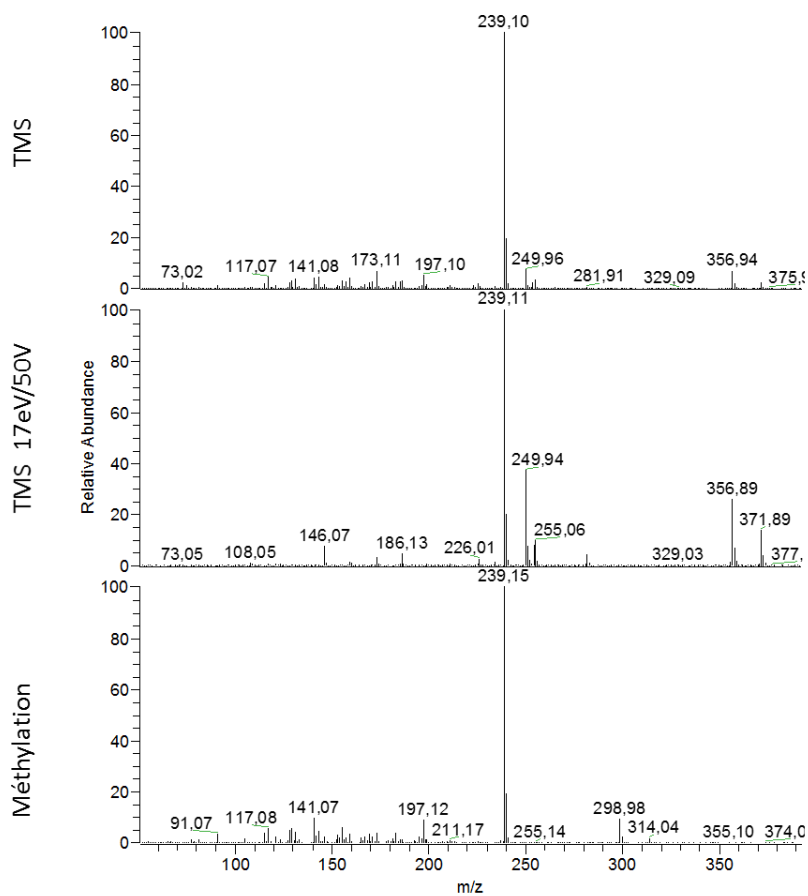


$M = 302 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 374$

$M_w (\text{Me}) = 316$

Acide déhydroabiétique

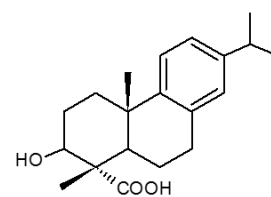
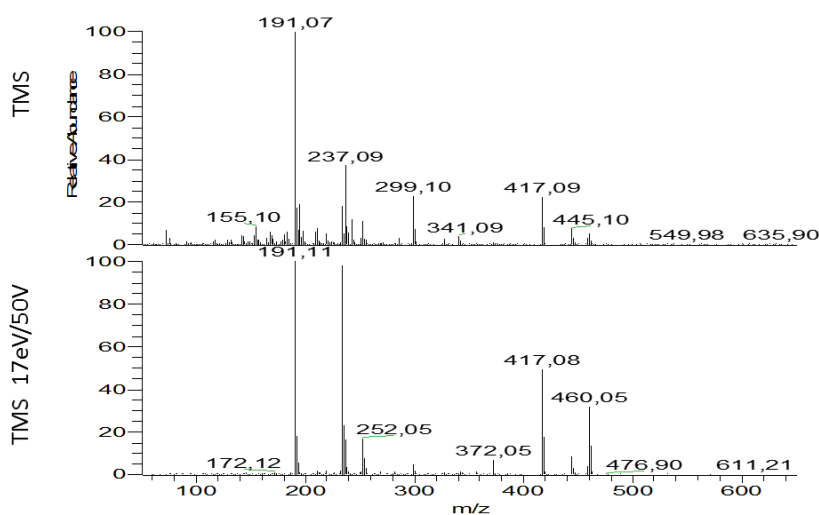


M = 300 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 372

Mw (Me) = 314

Acide 3-hydroxy-DHA

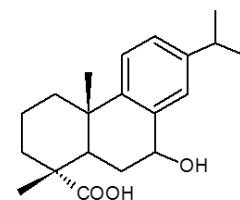
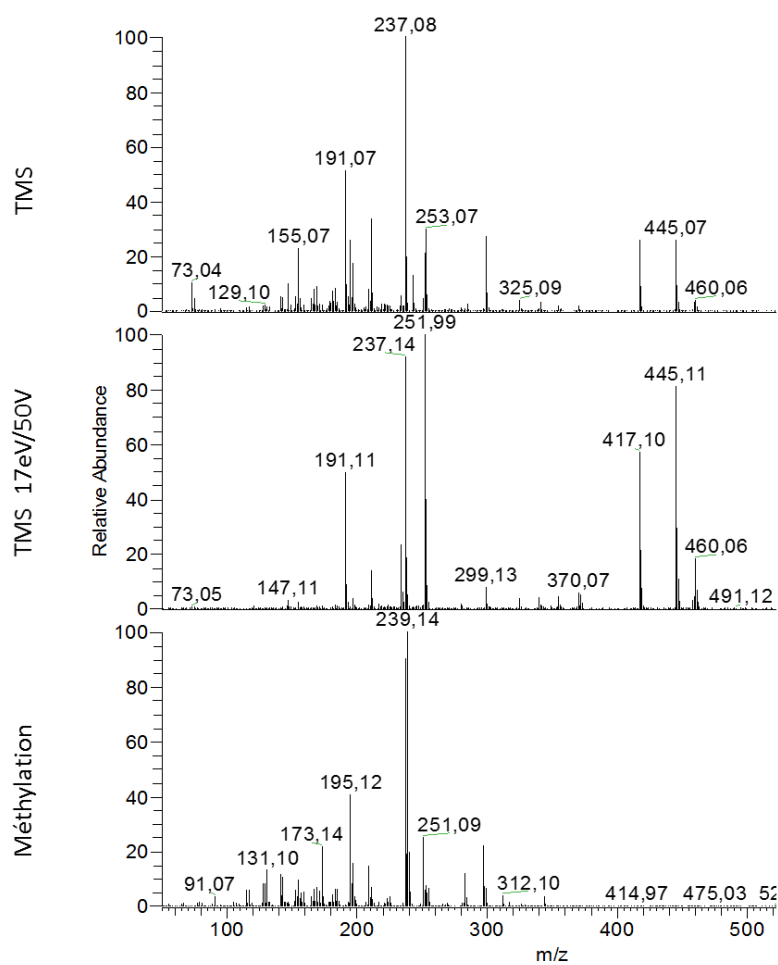


M = 316 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 460

Mw (Me) = 344

Acide 7-hydroxy-DHA

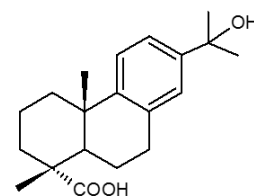
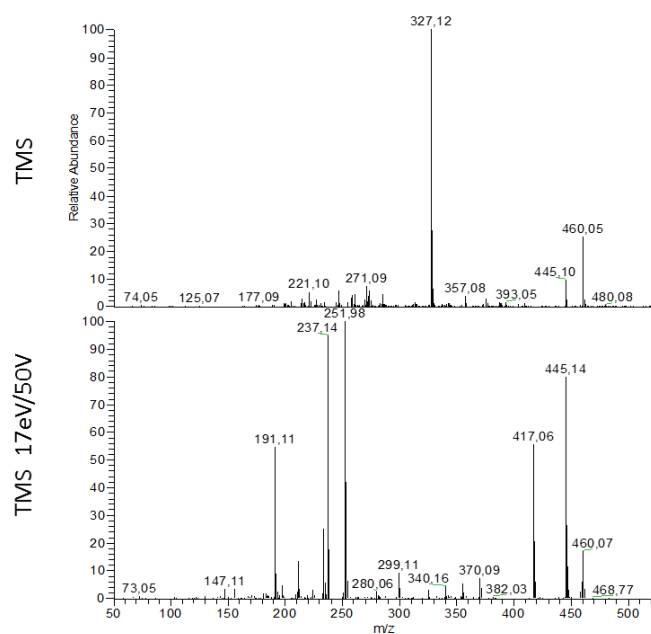


$M = 316 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 460$

$M_w (\text{Me}) = 344$

Acide 15-hydroxy-DHA

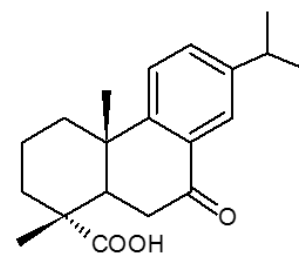
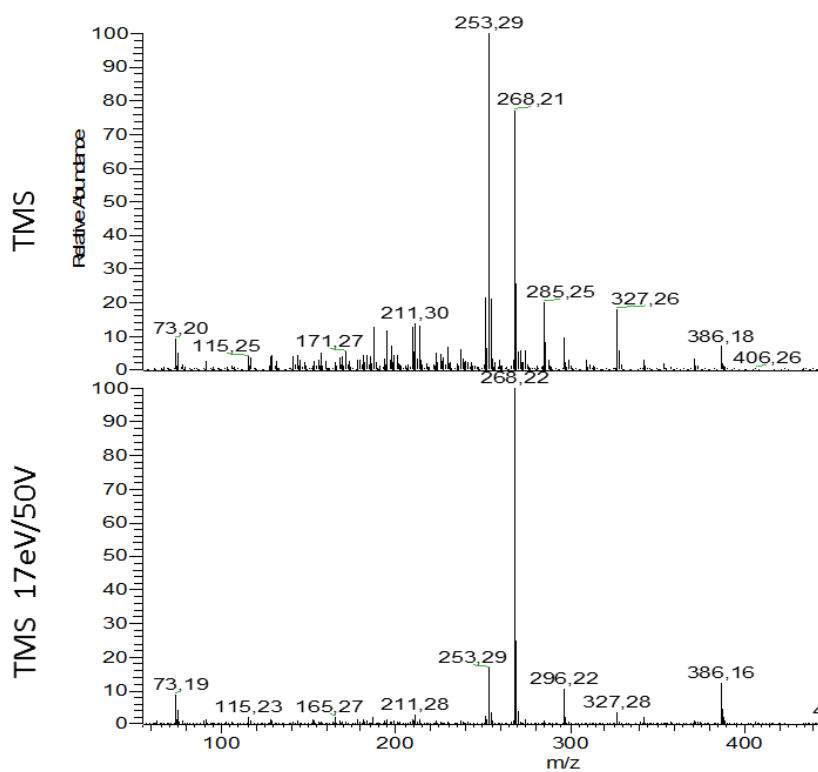


$M = 316 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 460$

$M_w (\text{Me}) = 344$

Acide 7-oxo-DHA

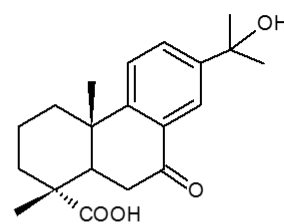
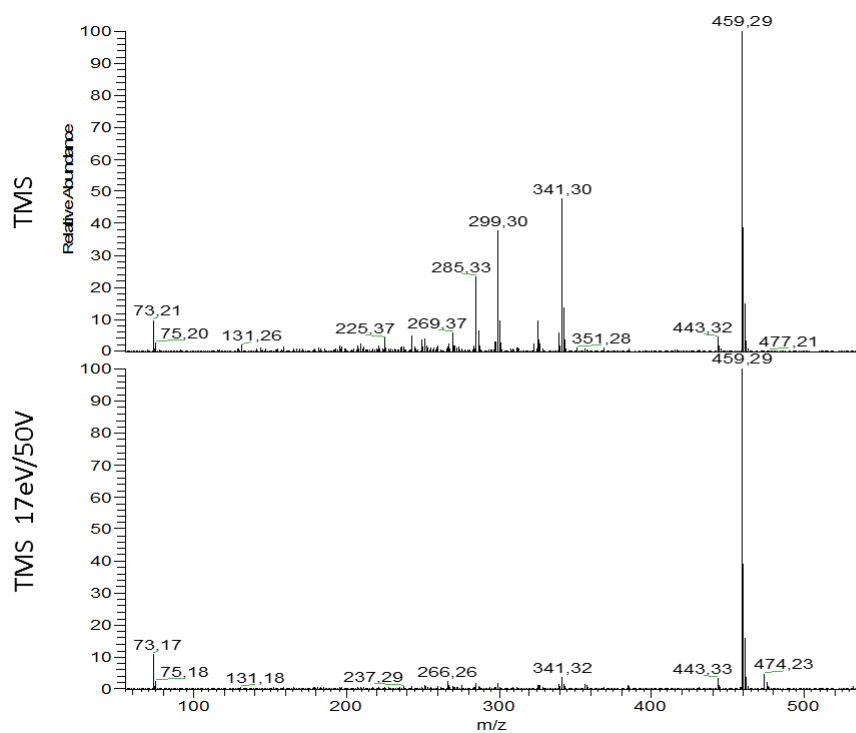


$M = 314 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 386$

$M_w (\text{Me}) = 328$

15-hydroxy-7-oxo-DHA

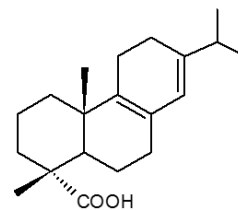
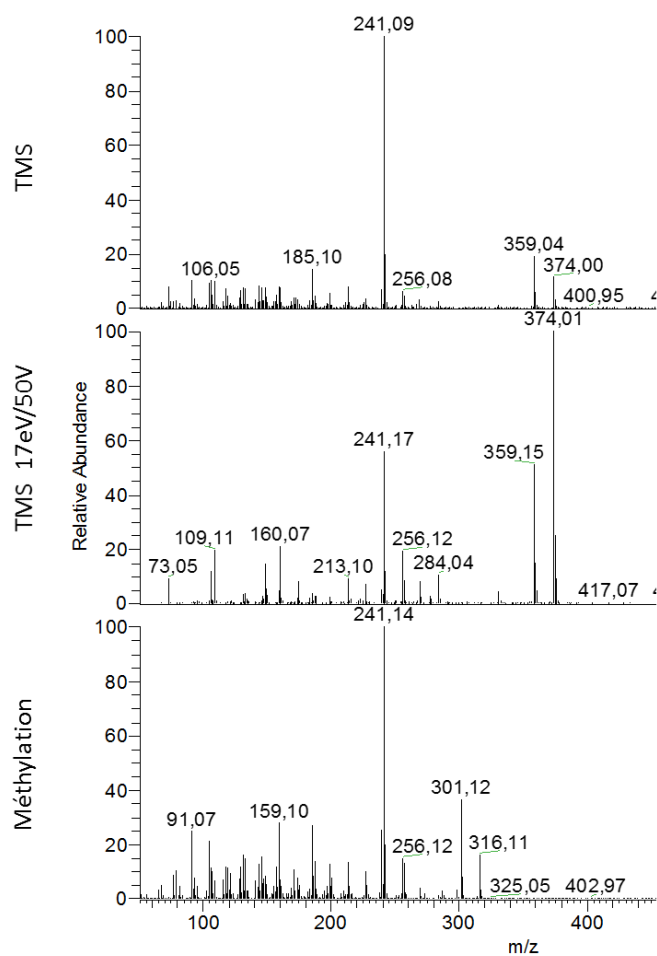


$M = 330 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 474$

$M_w (\text{Me}) = 358$

Acide palustrique

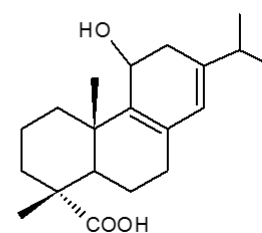
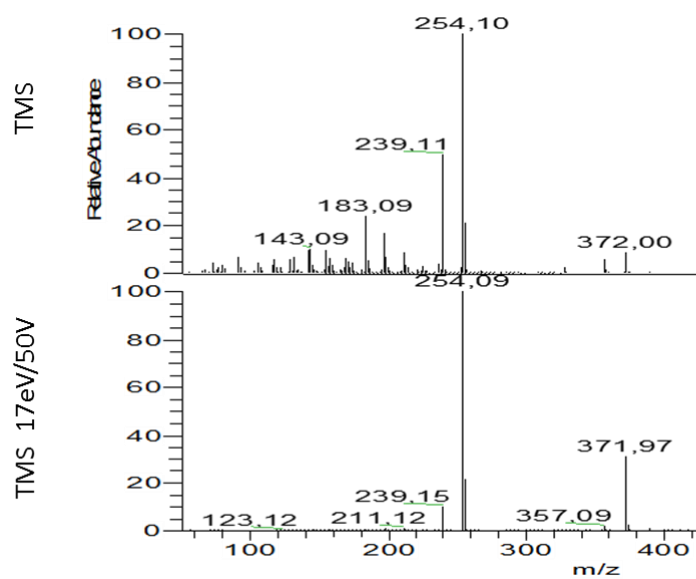


M = 302 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 374

Mw (Me) = 316

Hydroxy-palustrique

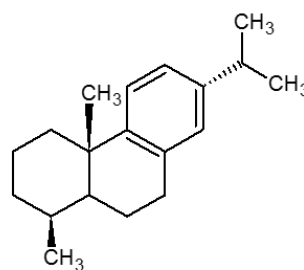
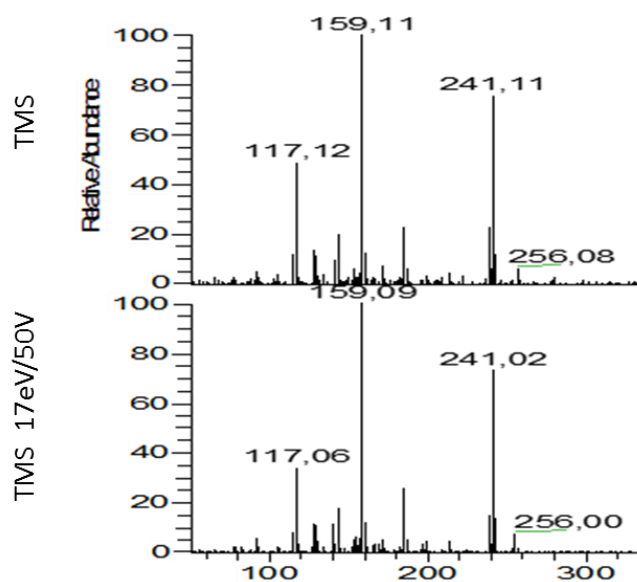


M = 318 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 462

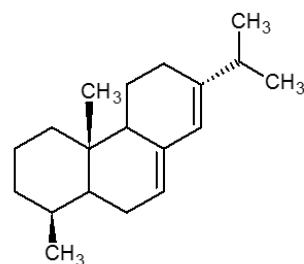
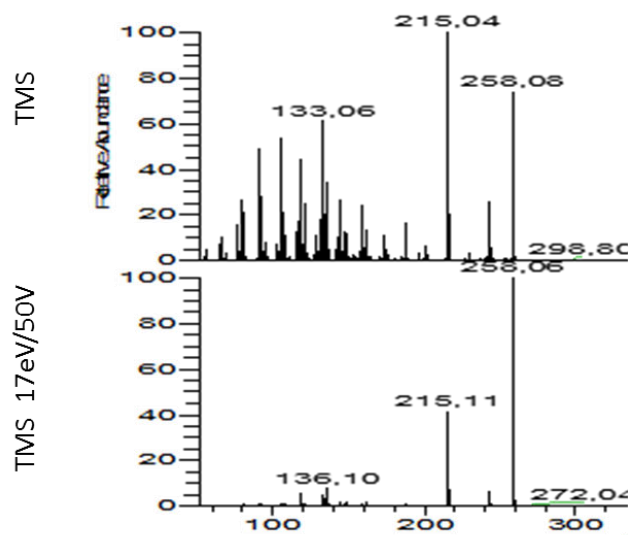
Mw (Me) = 346

18-nor-abiéta-8,11,13-triène (18-nor-DHA)



M= 256 g.mol⁻¹

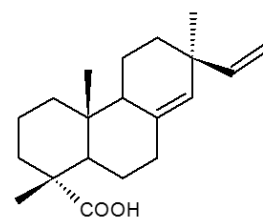
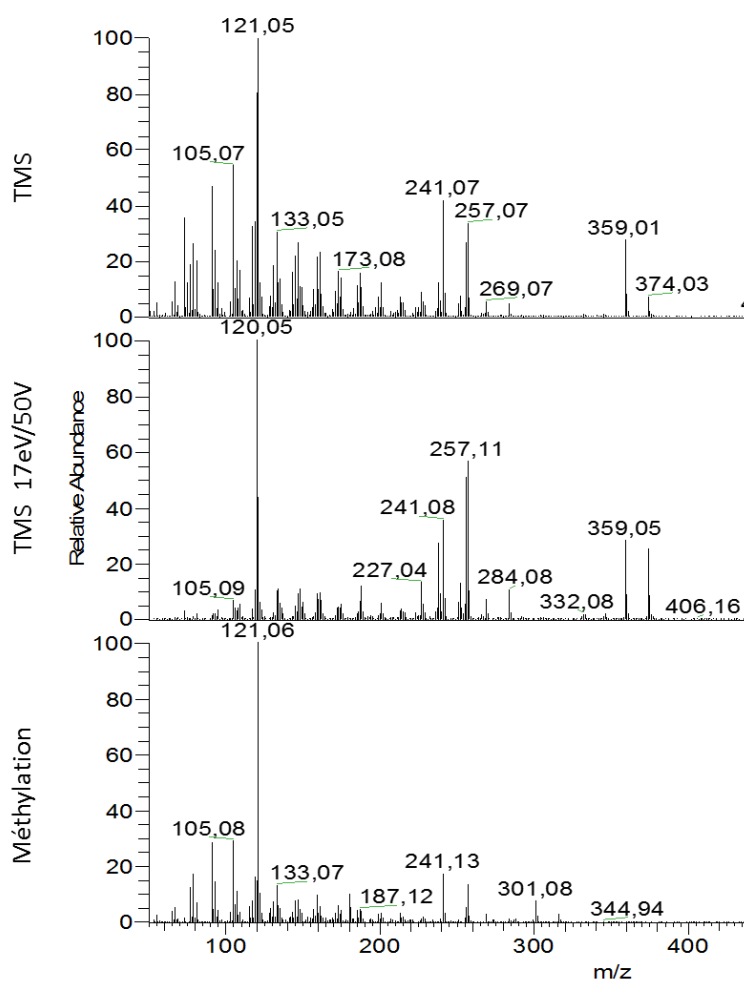
18-nor-abiéta-7,13-diène (18-nor-abiétane)



M= 258 g.mol⁻¹

2 Pimaranes

Acide pimarique

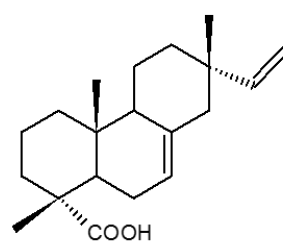
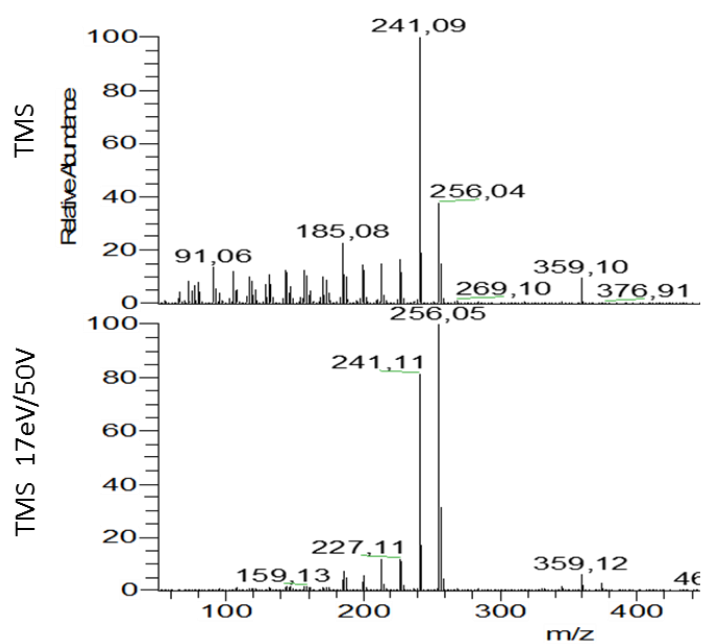


$M = 302 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 374$

$M_w (\text{Me}) = 316$

Acide isopimarique

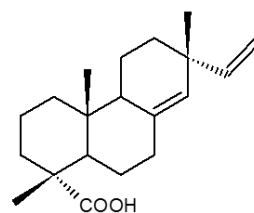
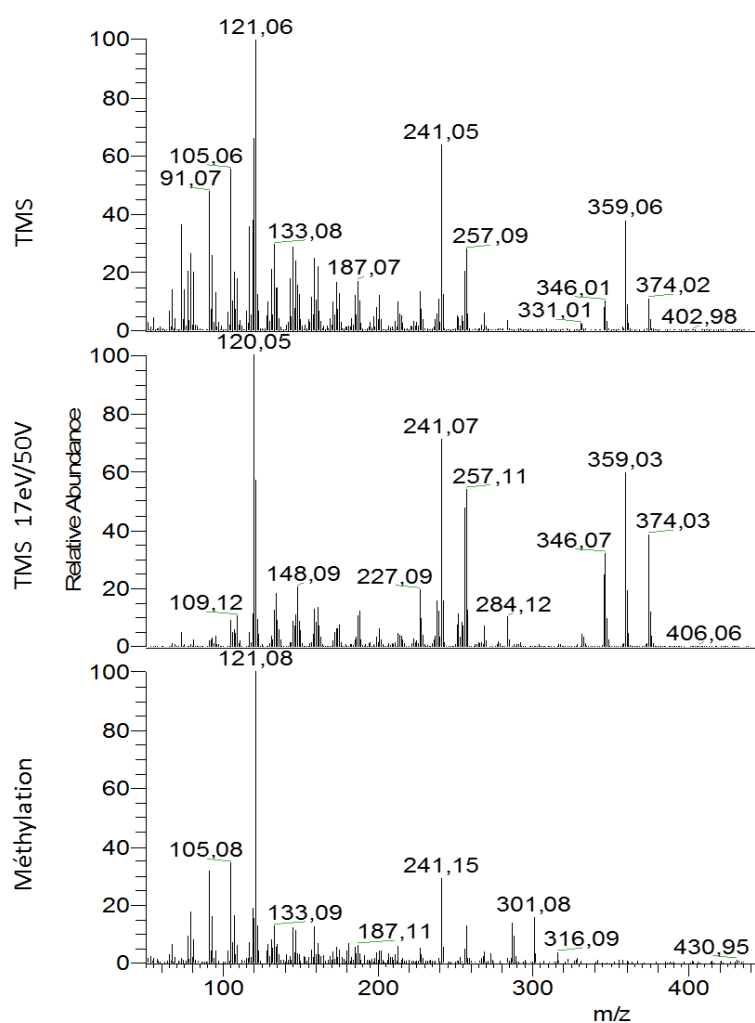


$M = 302 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 374$

$M_w (\text{Me}) = 316$

Acide sandaracopimarique

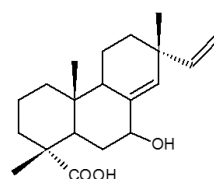
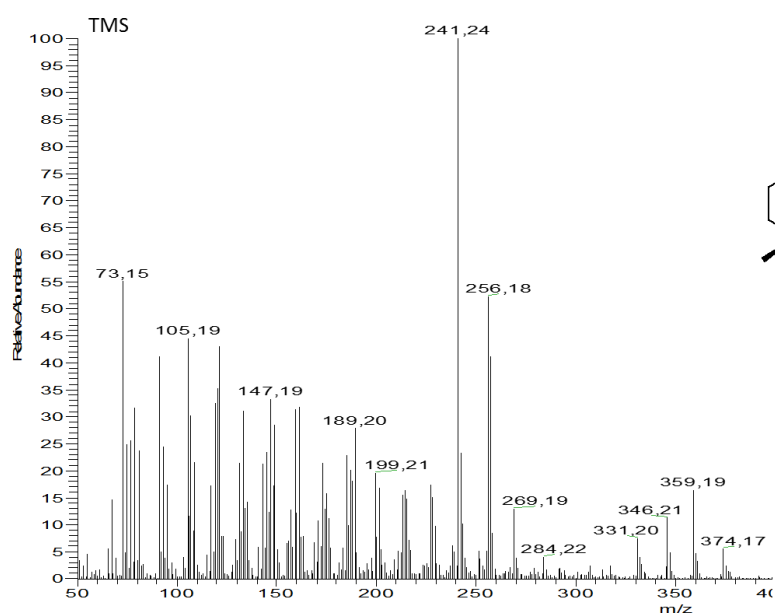


$M = 302 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 374$

$M_w (\text{Me}) = 316$

Acide hydroxy-sandaracopimarique



*

$M = 318 \text{ g.mol}^{-1}$

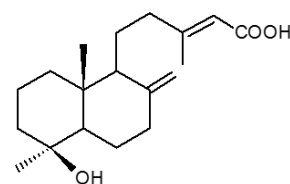
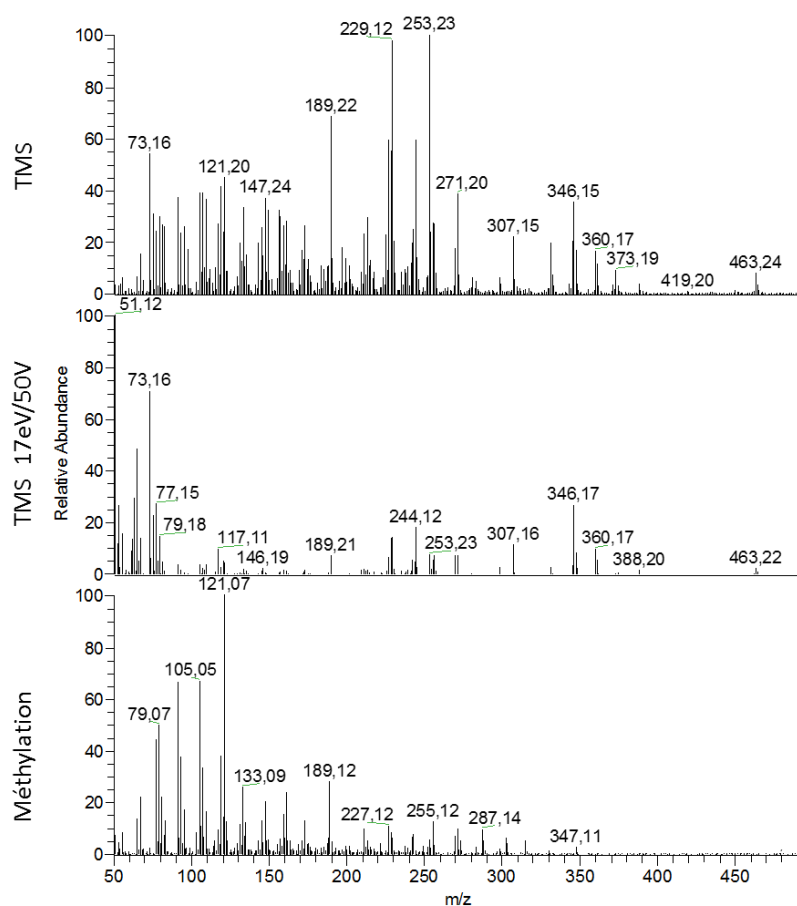
$M_w (\text{TMS}) = 462$

$M_w (\text{Me}) = 346$

*proposition de structure, positionnement du -OH inconnu

3 Labdanes

Acide agathique

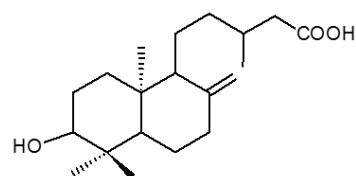
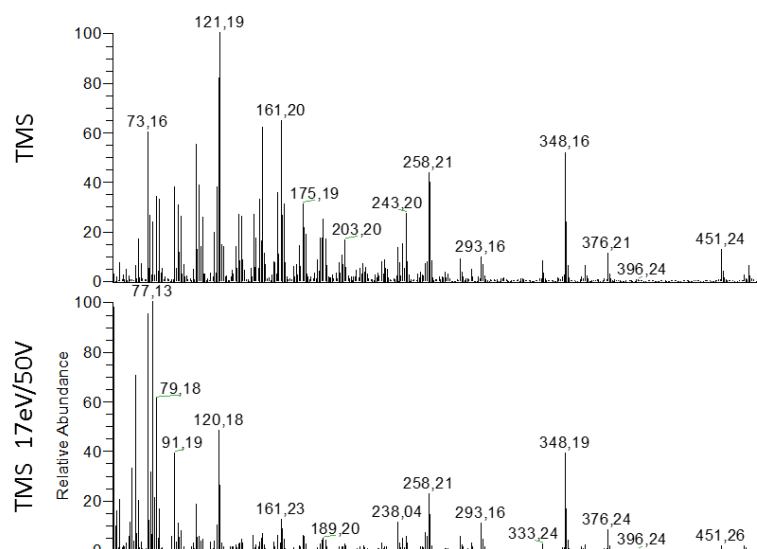


M = 334 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 478

Mw (Me) = 362

Acide 3-hydroxy eperuique

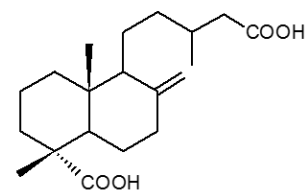
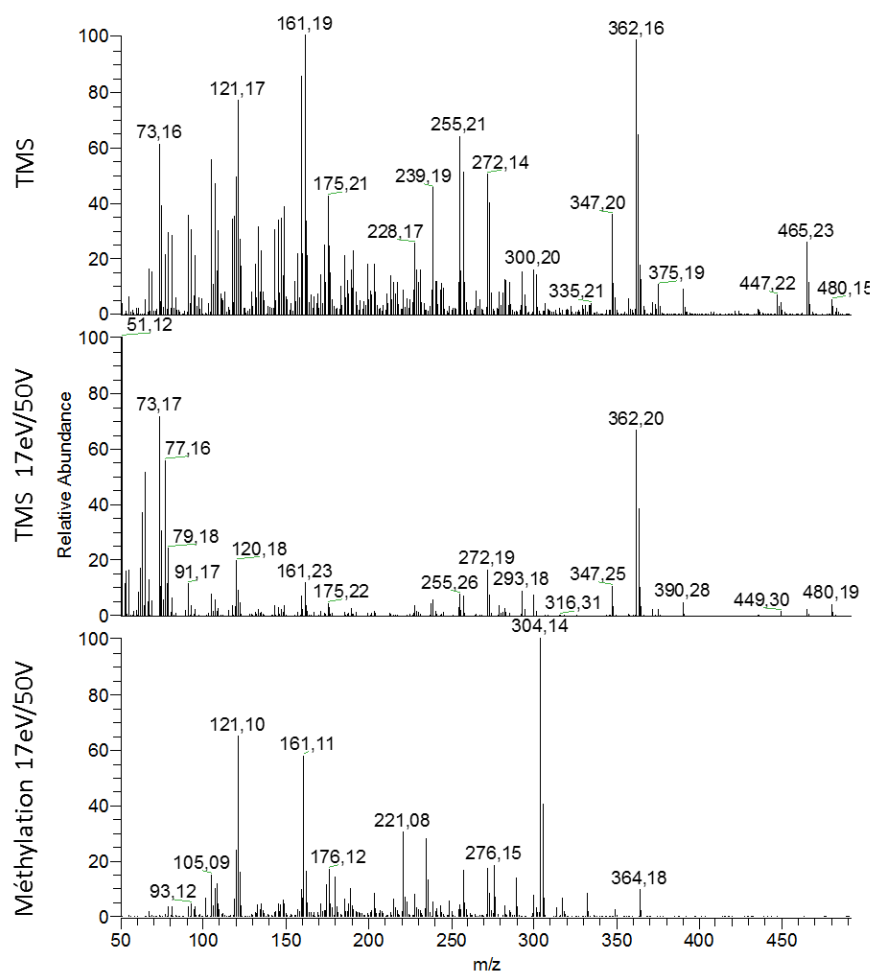


M = 322 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 466

Mw (Me) = 350

Acide pinifolique



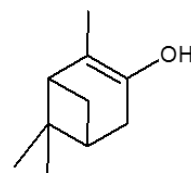
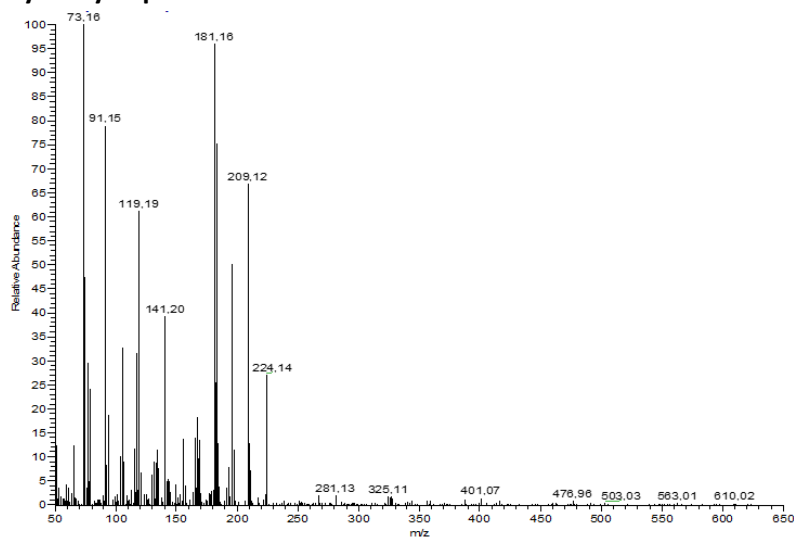
M = 336 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 480

Mw (Me) = 364

4 Autres

Hydroxy- α -pinène



M = 152 g.mol⁻¹

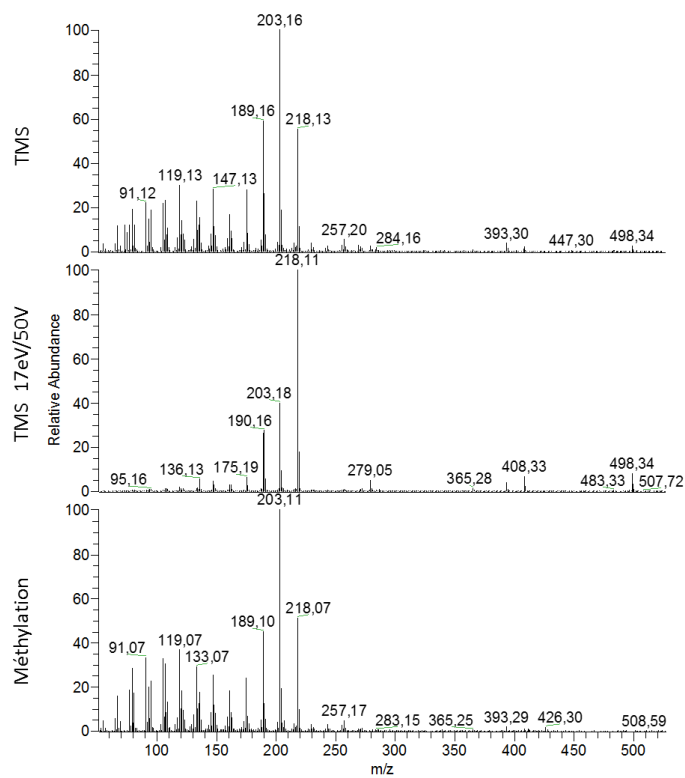
Mw (TMS) = 224

Mw (Me) = 166

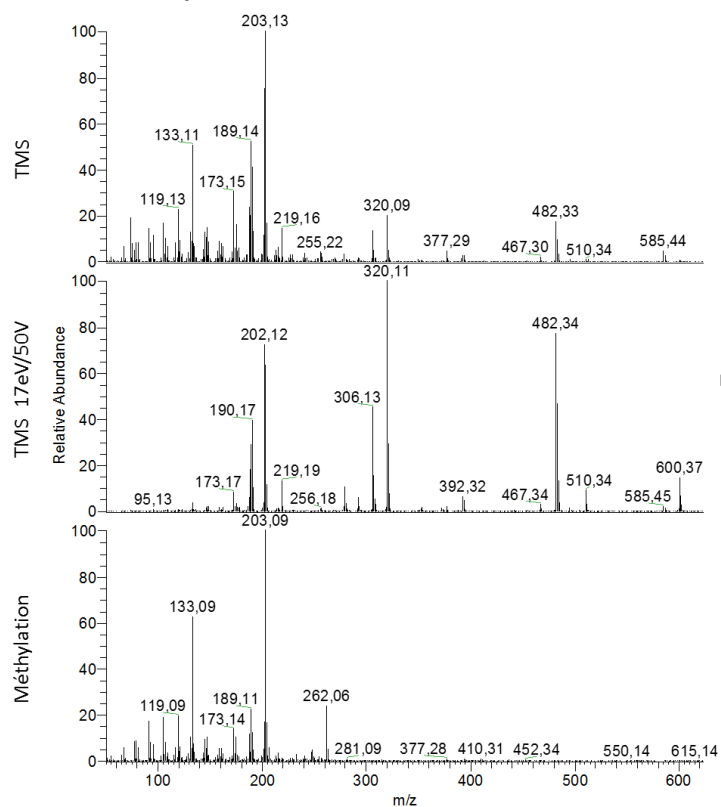
II Triterpènes

1 Oléananes

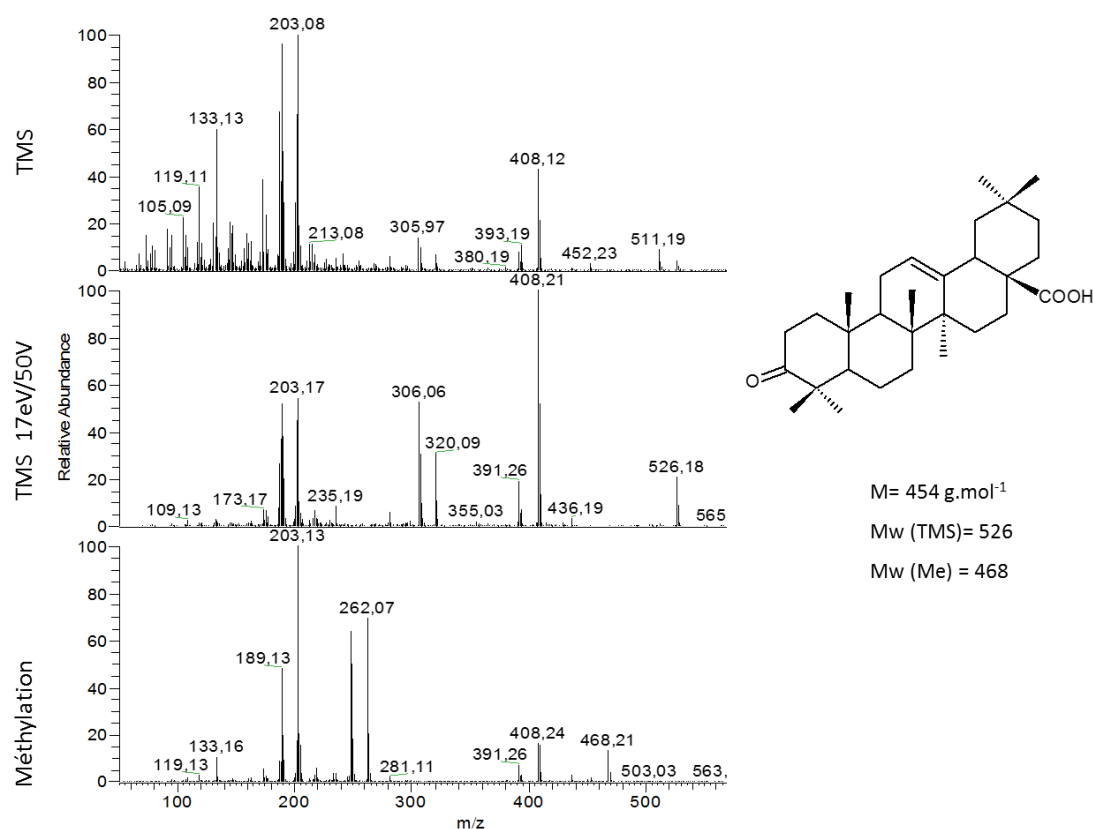
β -amyrine



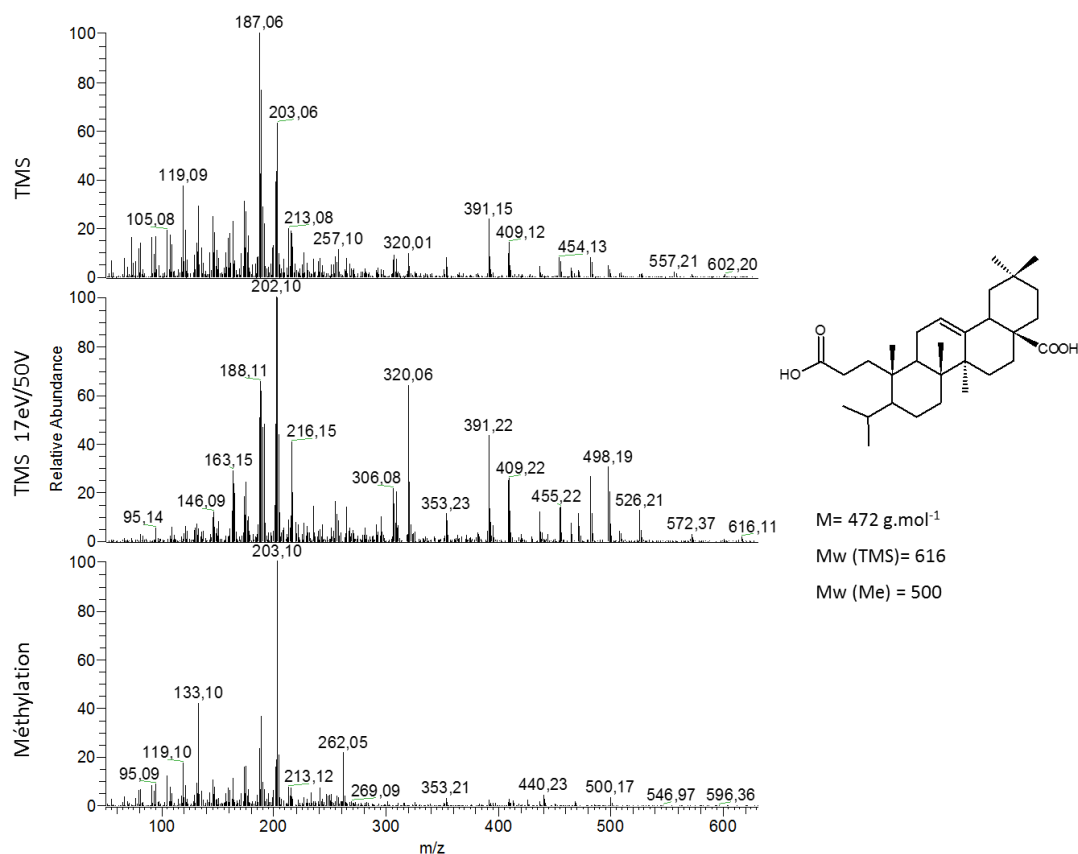
Acide oléanolique



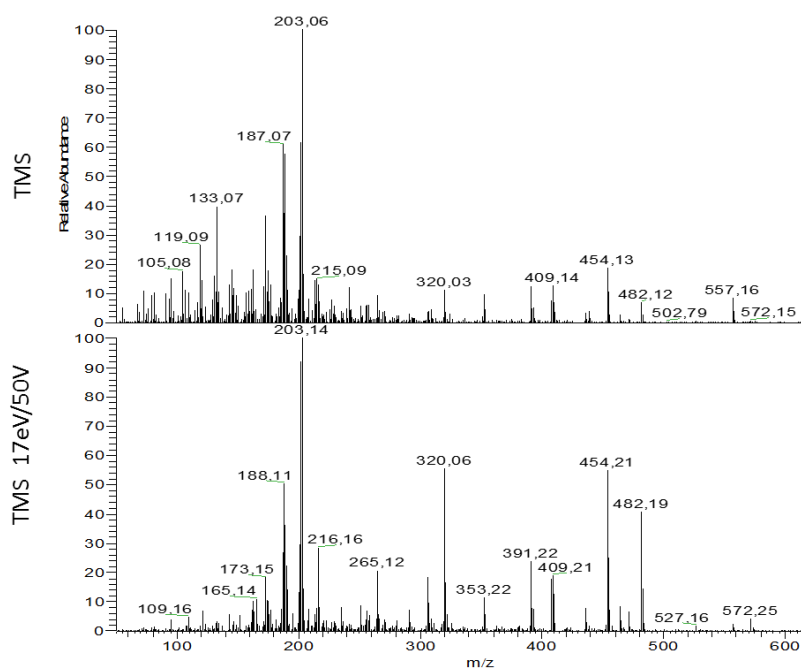
Acide oléanonique



3,4-seco-oléan-12-èn-3,28-dioïque

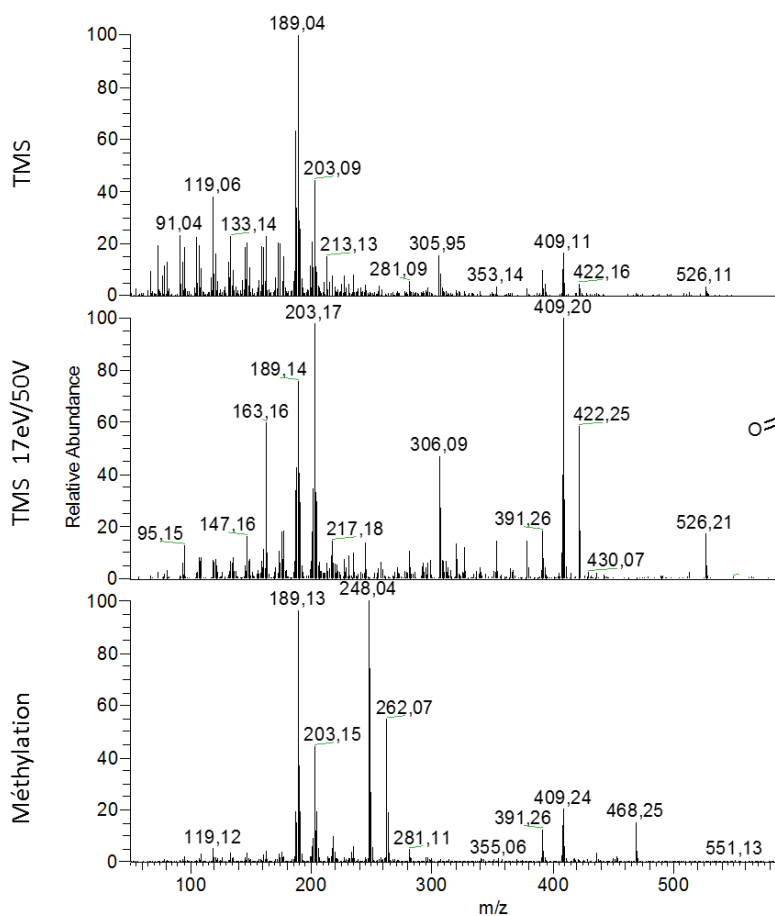


Composé S



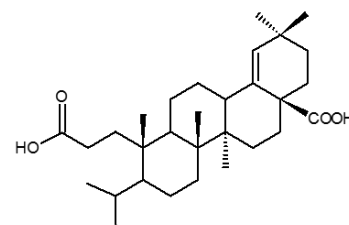
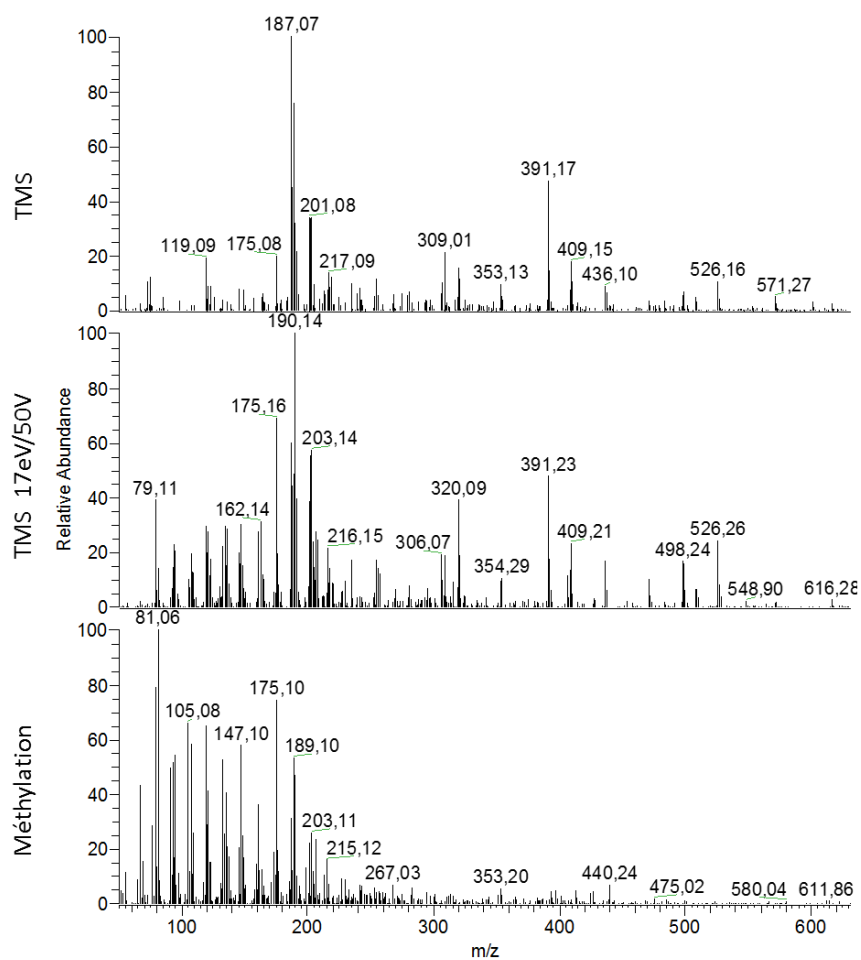
M= 428 g.mol⁻¹
Mw (TMS)= 572
Mw (Me) = 456

Acide moronique



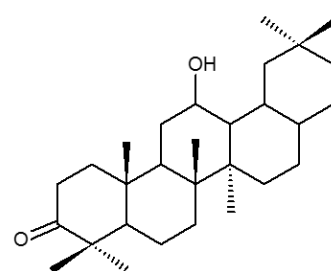
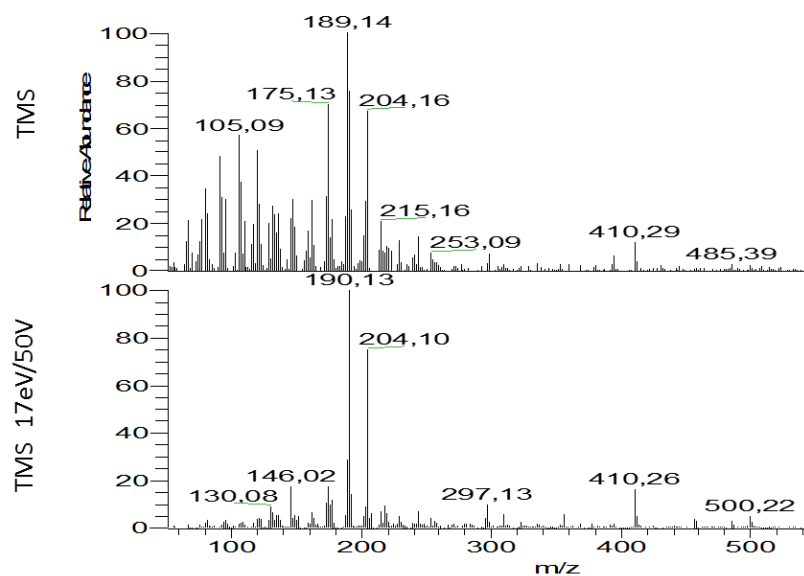
M= 454 g.mol⁻¹
Mw (TMS)= 526
Mw (Me) = 468

3,4-seco-oléan-18-èn-3,28-dioïque



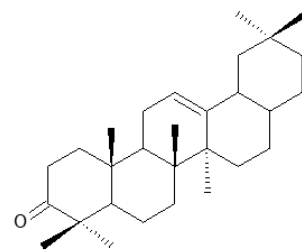
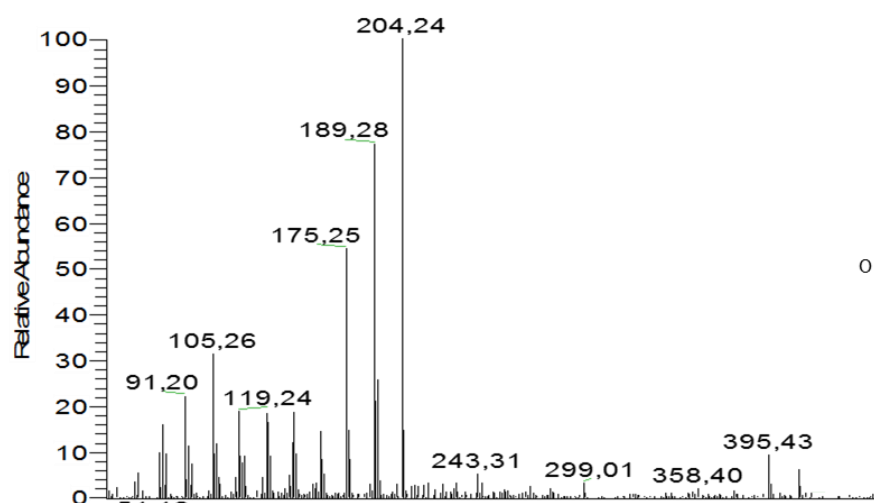
M= 472 g.mol⁻¹
Mw (TMS)= 616
Mw (Me) = 500

3-oxo-28-nor-oléanan-12-ol



M= 428 g.mol⁻¹
Mw (TMS)= 500
Mw (Me) = 442

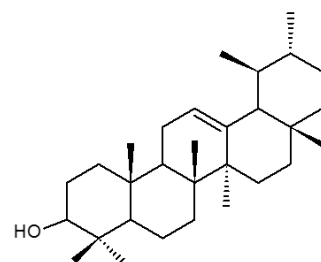
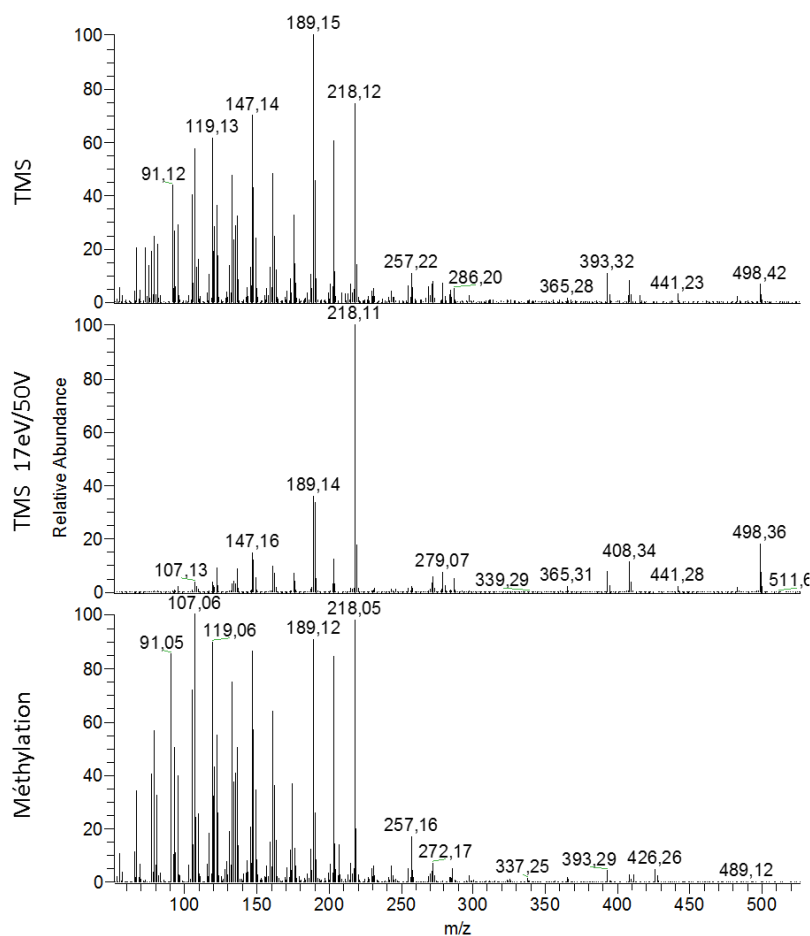
28-nor-oléan-12-én-3-one



M= 410 g.mol⁻¹

2 Ursanes

α-amyrine

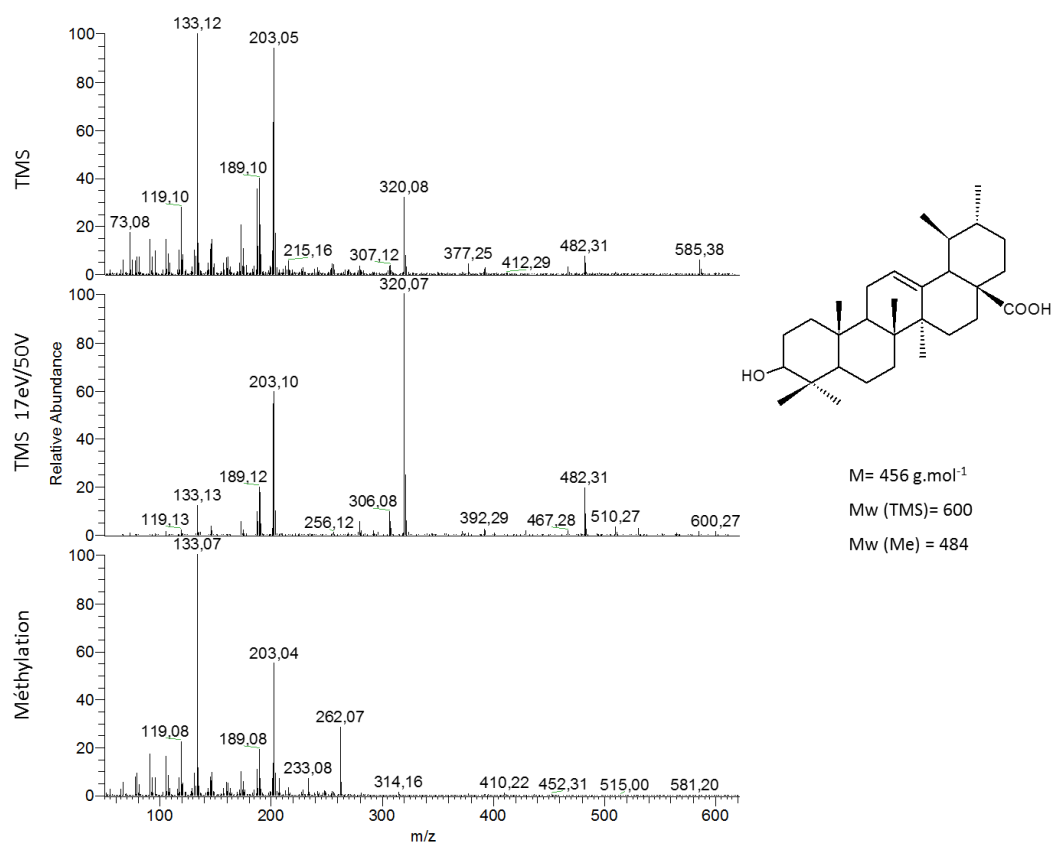


M= 426 g.mol⁻¹

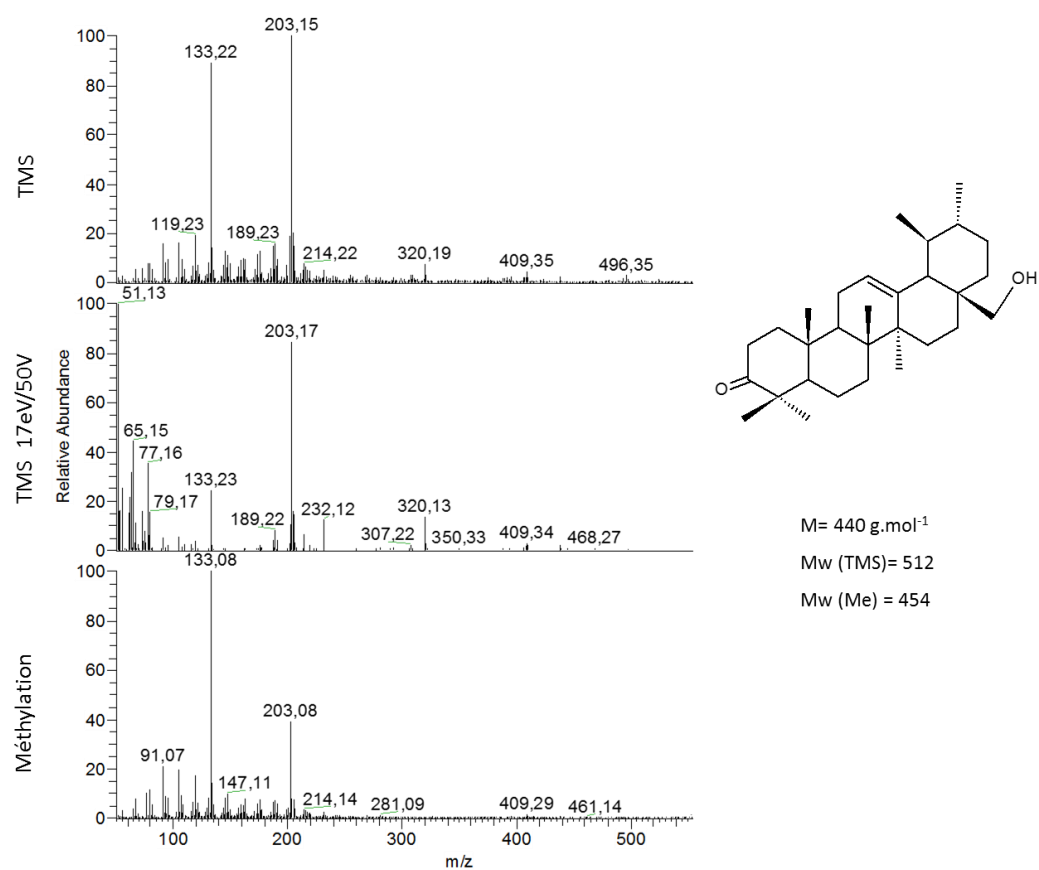
Mw (TMS)= 498

Mw (Me) = 440

Acide ursolique

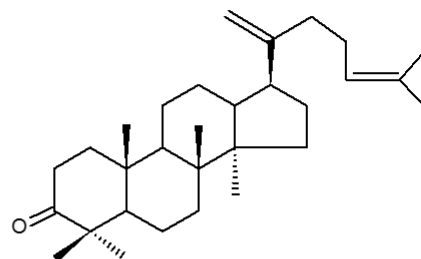
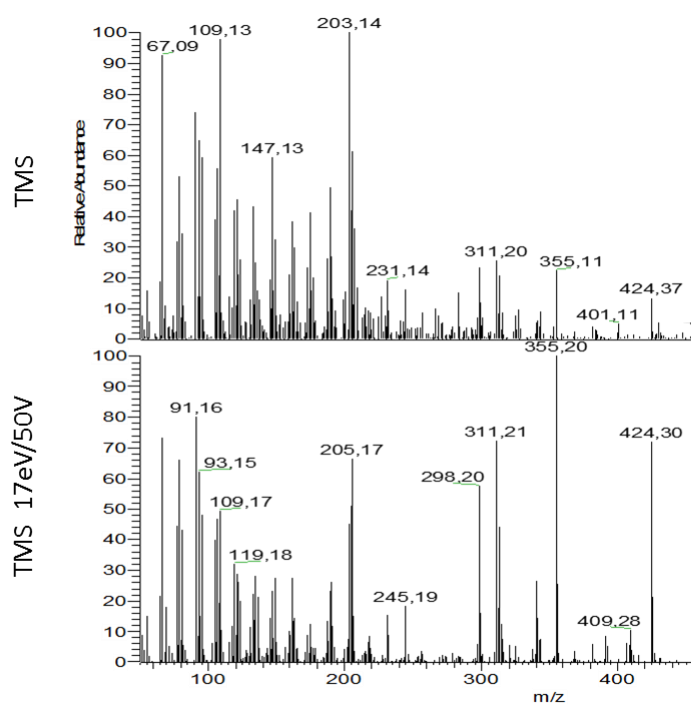


Aldéhyde ursonique



3 Dammaranes

Dammaradiénone

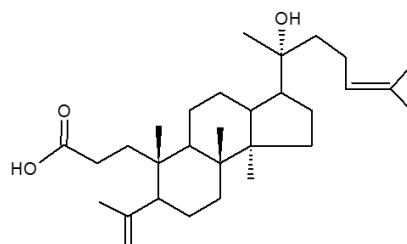
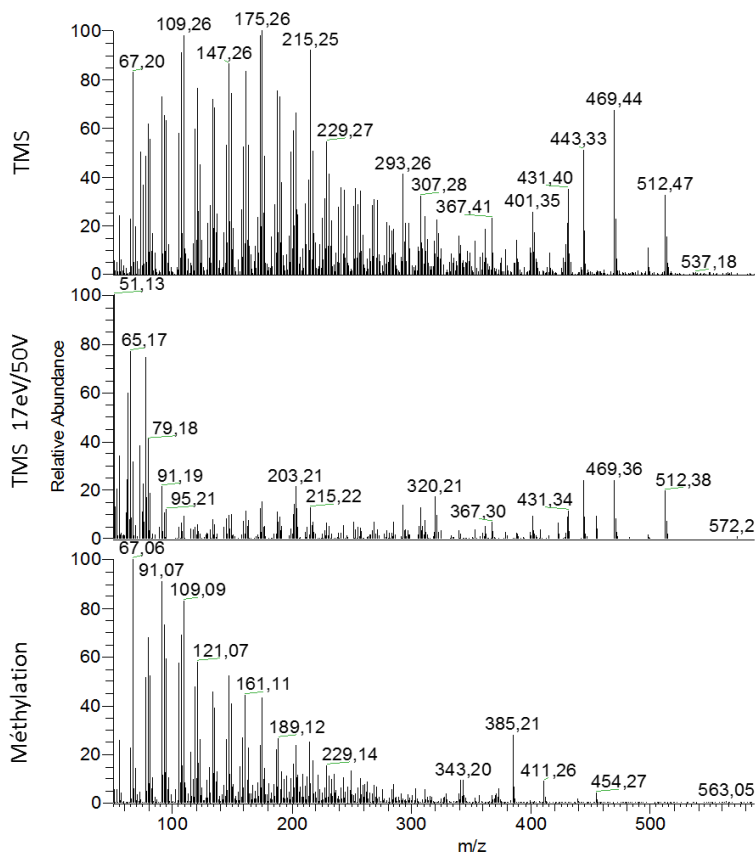


$M = 424 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 424$

$M_w (\text{Me}) = 424$

Acide dammarénolique

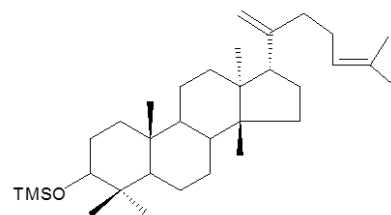
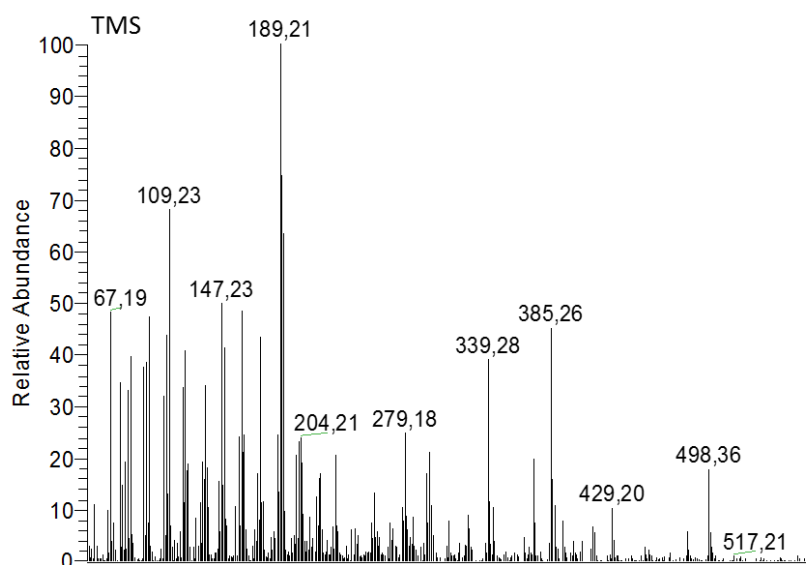


$M = 458 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_w (\text{TMS}) = 602$

$M_w (\text{Me}) = 546$

Dammara-20,24-diène-3-ol

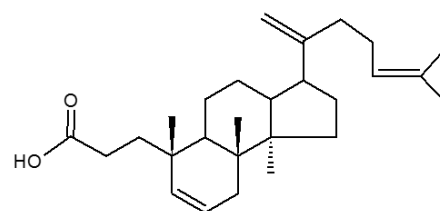
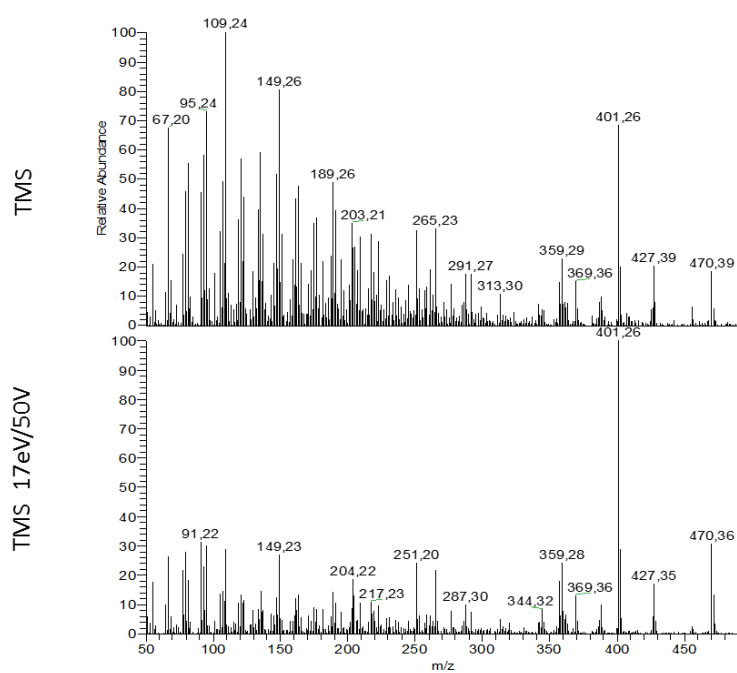


M = 426 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 498

Mw (Me) = 440

Composé S'



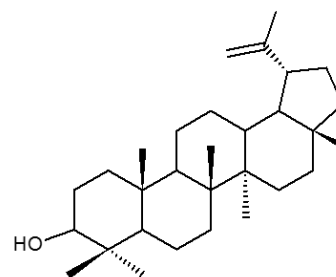
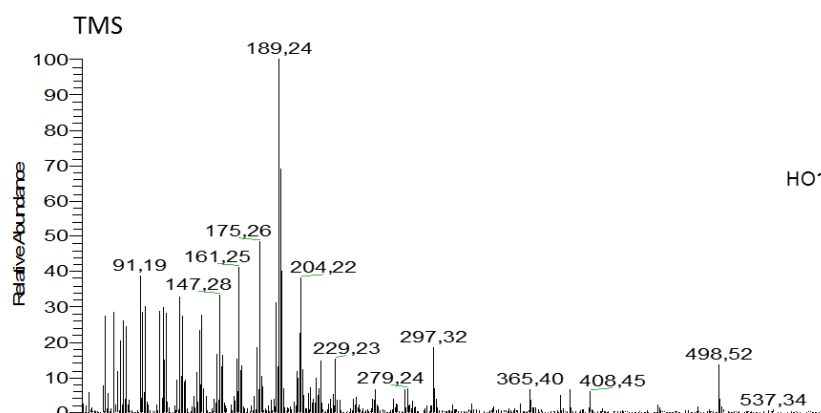
M = 398 g.mol⁻¹

Mw (TMS) = 470

Mw (Me) = 412

4 Lupanes

Lup-12-én-3-ol

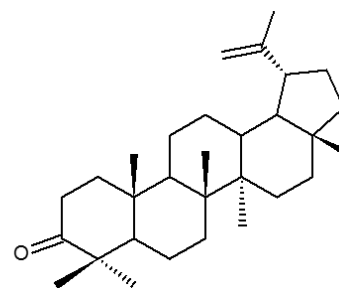
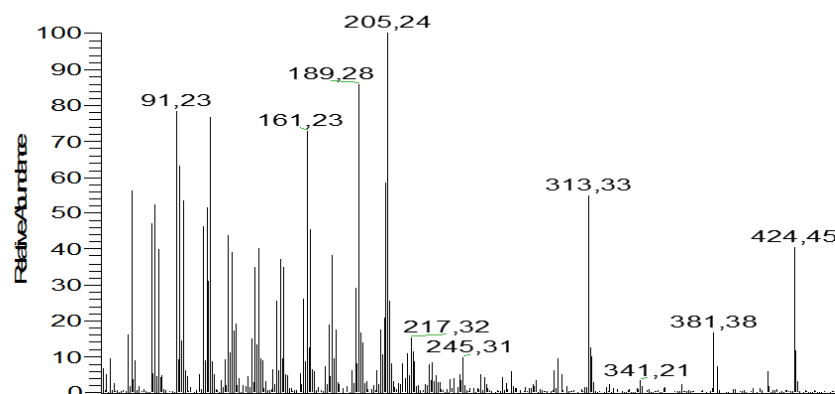


M= 426 g.mol⁻¹

Mw (TMS)= 498

Mw (Me) = 450

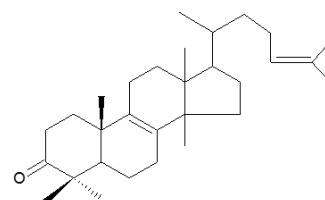
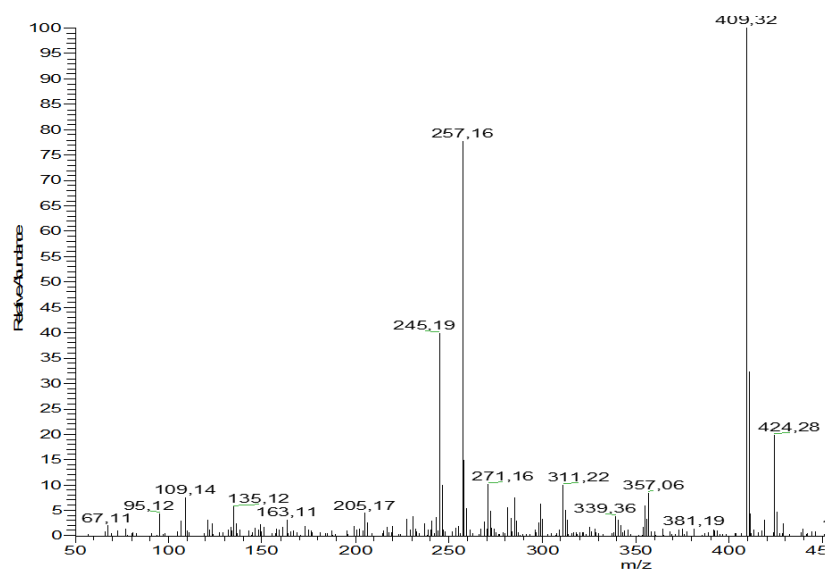
lup-20-én-3-one



M= 424 g.mol⁻¹

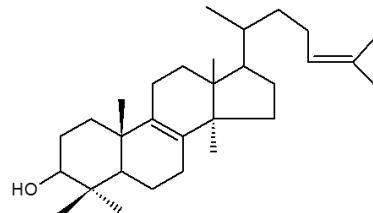
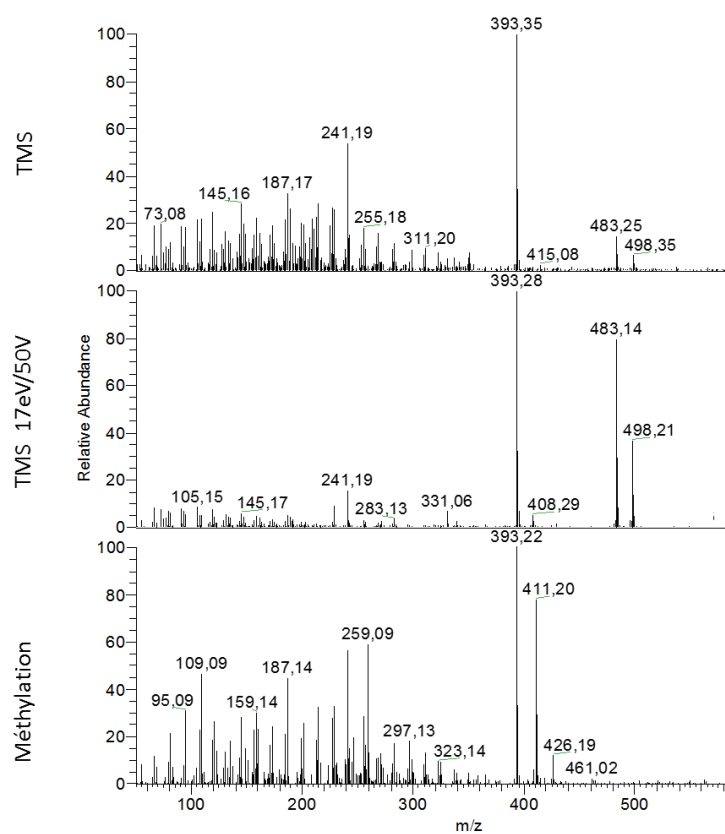
5 Lanostanes

Lanosta-8,24-dièn-3-one / Tirucalla-8,24-dièn-3-one



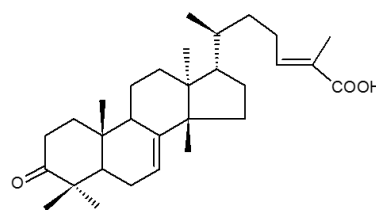
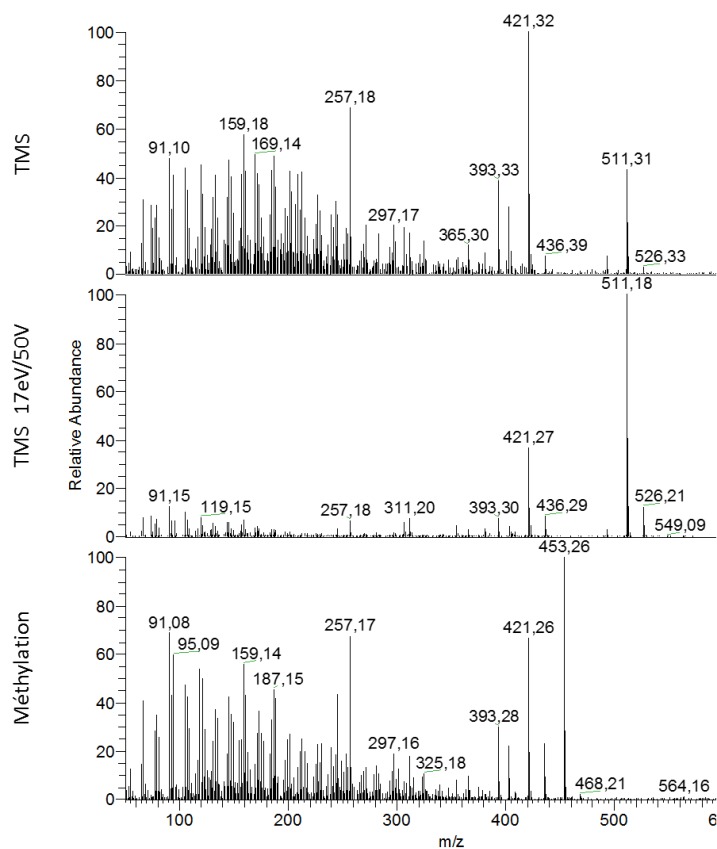
M= 424 g.mol⁻¹

Lanostérol



M= 426 g.mol⁻¹
Mw (TMS)= 498
Mw (Me) = 450

Acide (iso)masticadiénoïque



M= 454 g.mol⁻¹
Mw (TMS)= 526
Mw (Me) = 468

Annexe 7. Composition des huiles utilisées dans la fabrication des vernis

La présence d'acides gras et de certains stérols lors de l'étude des vernis traduit l'utilisation d'huile et donc d'un vernis gras. Selon les molécules rencontrées, il peut être possible d'identifier le type d'huile utilisé. La photodégradation et surtout le traitement thermique des huiles (chauffe lors de la fabrication du vernis) peuvent cependant altérer la composition. Les trois huiles les plus souvent utilisées sont l'huile de lin, l'huile de noix et l'huile d'œillette, nous les avons donc analysés par CPG-SM.

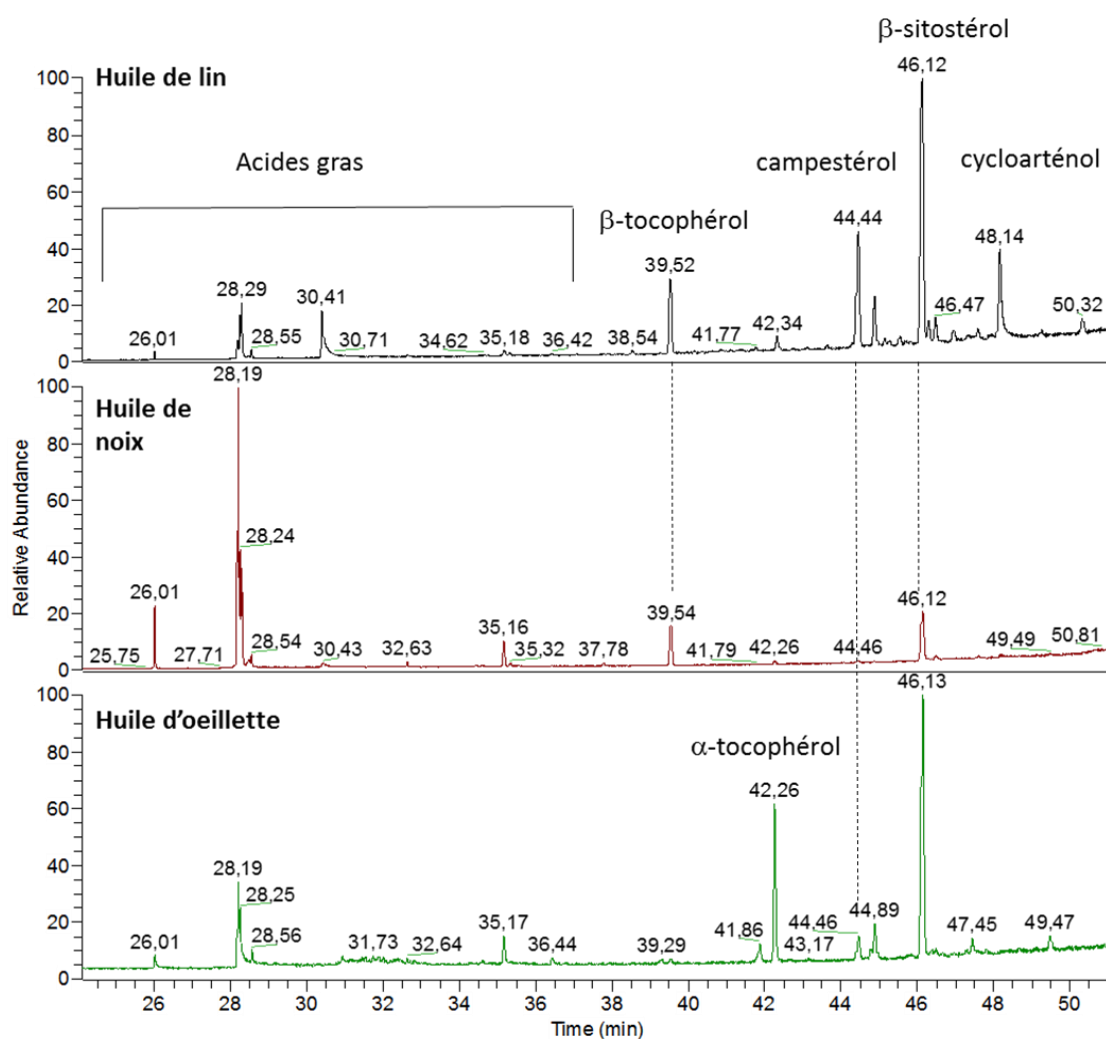


Figure 173. Analyse chromatographique par CPG-SM des trois huiles principalement utilisées dans la confection des vernis à tableaux (TMS)

Annexe 8. Vernis anciens

I Harpe

Description de l'œuvre et identification du vernis dans la Partie VI du chapitre Résultats

Protocole

Rinçage à l'eau déminéralisée

Petit dégrassage au TAC (triammonium-citrate à 2% dans eau déminéralisée)

II Vantaux de porte

Description de l'œuvre

Titre : Vantaux de porte

Auteur : inconnu

Propriétaire : Commune de Chamalières-sur-Loire

Dimensions : 410 x 235cm

Technique : Bois sculpté polychrome (peinture à l'œuf)

Datation : XII^{ème} s.

Signature :

Inscription :

État de conservation

Déposés dans l'église

Polychromie très lacunaire (traces)

Très encrassé

Conditions de conservation (lieu, exposition, environnement...)

Dans l'église, posés à 10 cm du mur

Environnement humide (70-85% HR)

Histoire de l'œuvre si connue (Conditions de conservation passées, restaurations effectuées précédemment)

Vantaux de porte initialement placés à l'entrée de l'église, face exposée à l'extérieur (XII^{ème}-1893), puis placés dans l'église en 1893

Pas d'intervention, restauration ou autres mentionnées

Protocole utilisé pour l'enlèvement du vernis (zone de prélèvement, solvant(s) utilisé(s), technique de nettoyage)

- Nettoyage coton et eau déminéralisée de la zone de prélèvement
- Prélèvement coton + alcool (éthanol) avec gants et placement dans tube à essai en verre
- Zones d'échantillonnage pour les 2 prélèvements données sur dessin de la porte

Remarques éventuelles sur l'aspect visuel du vernis (couleur...)

- Vernis présentant des cloques et un jaunissement disparaissant au prélèvement (pour prélèvement 1)
- Pas de changement d'état (prélèvement 2)

Annexes

Photo(s)



Figure 174. Prélèvement de vernis sur porte du XII^{ème} siècle (Photo : ©M. Kitaigorodski)

Analyse urgente : Oui ☐ Non ☒

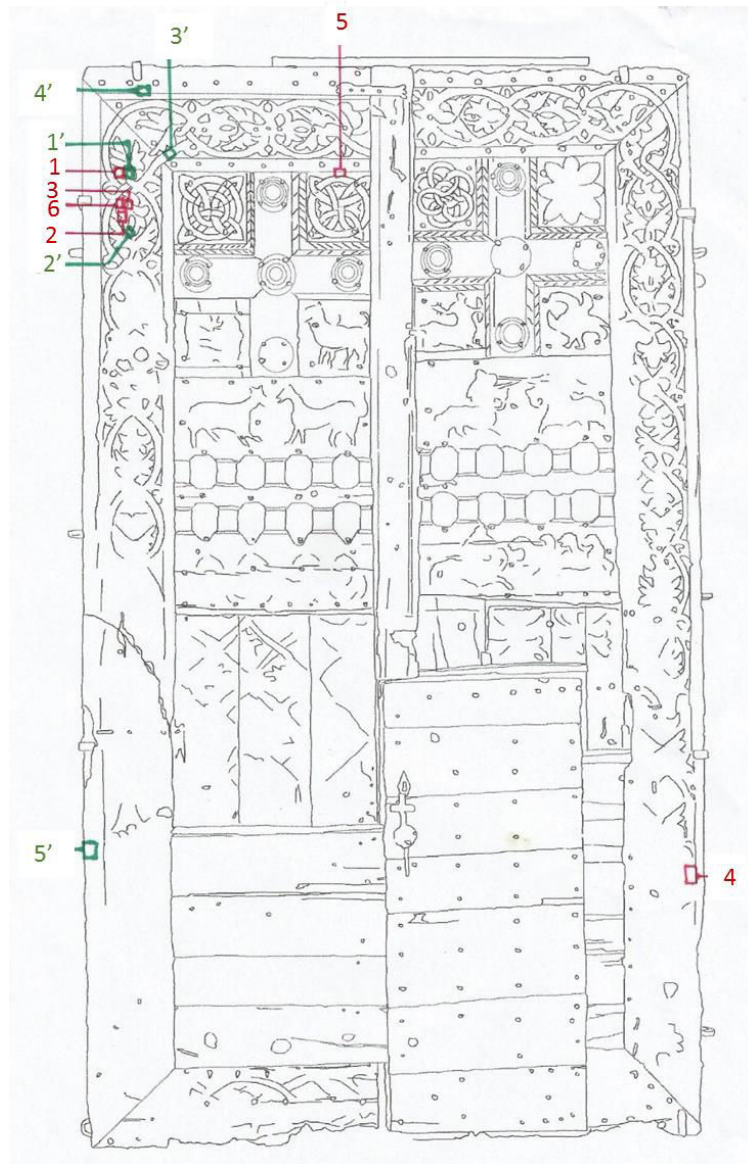


Figure 175. Zones de prélèvement des différents échantillons (dessin : ©M. Kitaigorodski)

III Boeyermans

Description de l'œuvre dans la Partie VI du chapitre Résultats

Analyses CPG-SM du « Martyre de Saint Paul

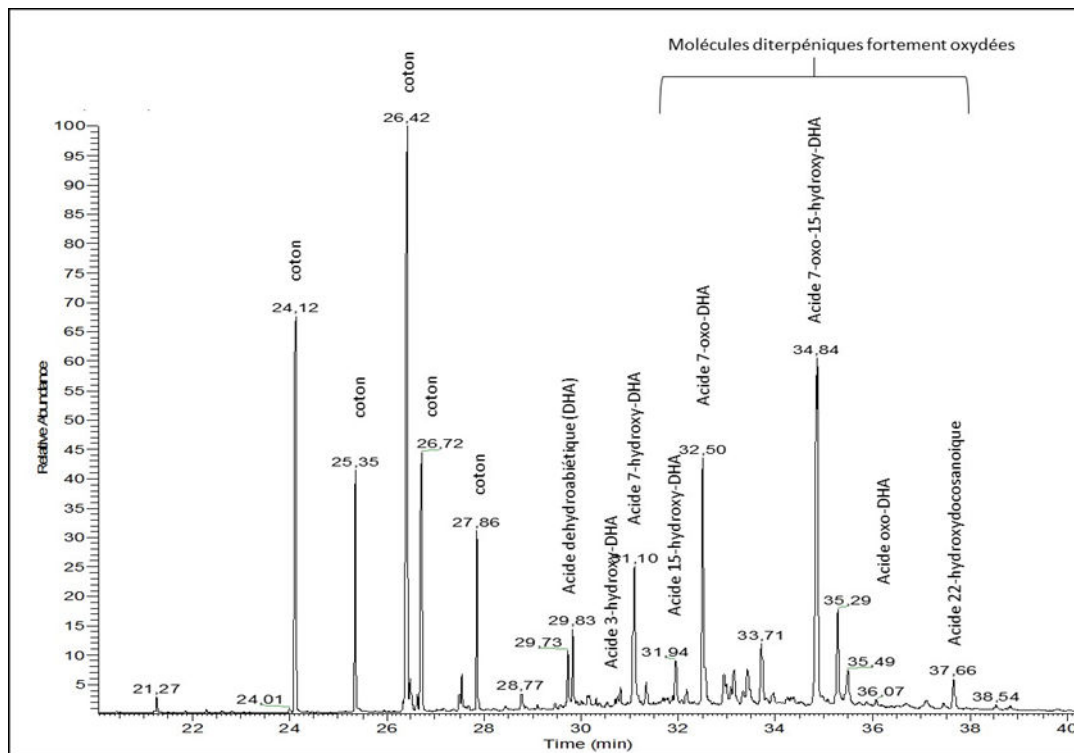


Figure 176. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 2 du "Martyre de Saint Paul" (CPG-SM, triméthylsilylation)

IV Ex-votos

Exvoto 0725

Informations sur l'œuvre

Date : 1861

État de conservation et remarques : Tableau bichonné avec allègements réguliers. Résidus de vernis sous forme d'amas avec sensation d'un vernis roux mêlé à de la crasse grise (suie ?).

Présence de suie sous le vernis.



Figure 177. Photographie de l'ex-voto 0725

Identification : Vernis gras composé d'une résine de conifère et d'une résine triterpénique très dégradées.

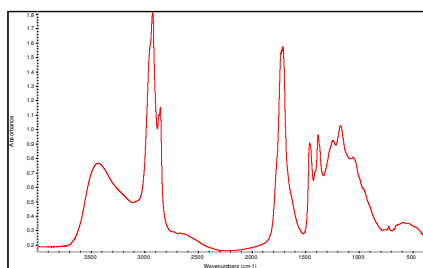


Figure 178. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0725

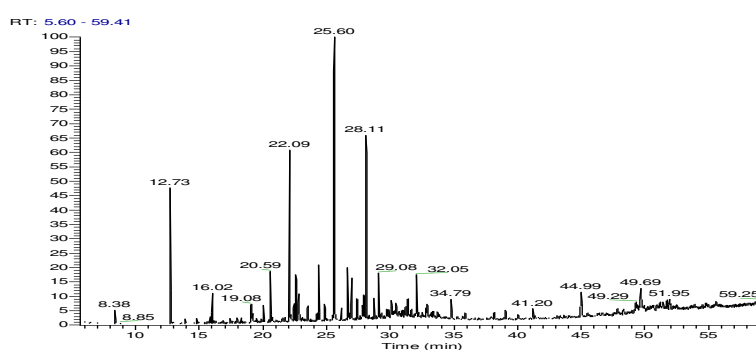


Figure 179. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0725 (TMS)

Exvoto 0726

Informations sur l'œuvre

Date : 1866

État de conservation et remarques : Vernis très épais et très jauni, assez régulier et très brillant sur couche picturale très très fragile.

Identification : vernis gras composé d'une résine de conifère et d'une résine dammar dégradées



Figure 180. Photographie de l'ex-voto 0726

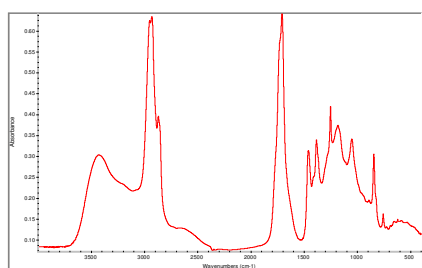


Figure 181. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0726

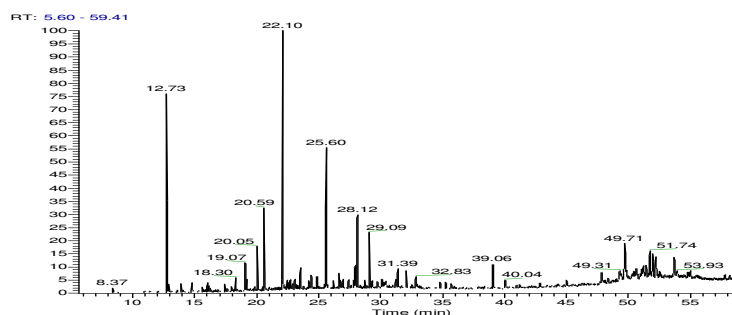


Figure 182. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0726 (TMS)

Exvoto 0728

Informations sur l'œuvre

Date : 1841

Etat de conservation et remarques : Refixage à la gélatine. Vernis irrégulier roux avec amas. Vernis pas en film régulier mais comme glissé sur la surface au séchage (rétractation). Allègement difficile.

Identification : vernis gras composé d'une résine de conifère peu présente dégradée et d'une résine mastic fraîche.



Figure 183. Photographie de l'ex-voto 0728

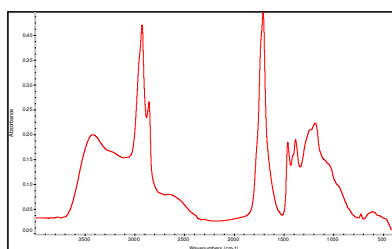


Figure 184. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0728

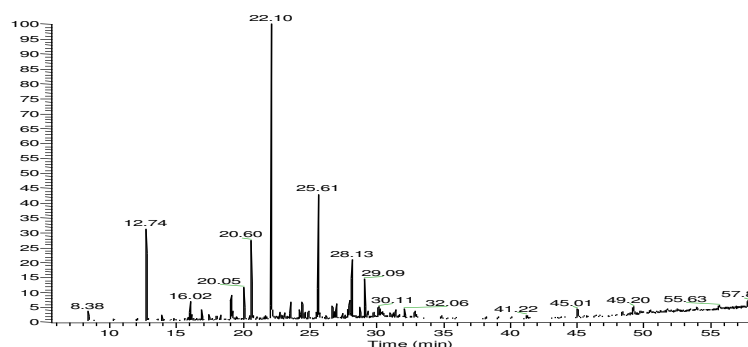


Figure 185. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0728 (TMS)

Exvoto 0729

Informations sur l'œuvre

Date : ?

État de conservation et remarques : Vernis épais roux avec amas dans les creux de la peinture. Le vernis ne se solubilise pas mais se met à friser sous l'effet du solvant. Il se déplaque par action mécanique. Cet ex-voto est assez différent des autres.

Identification : d'un vernis gras composé d'une résine de conifère et d'une résine dammar fortement dégradées.

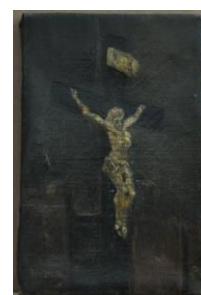


Figure 186. Photographie de l'ex-voto 0729

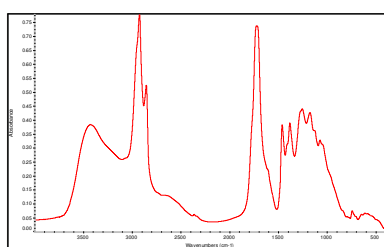


Figure 187. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0729

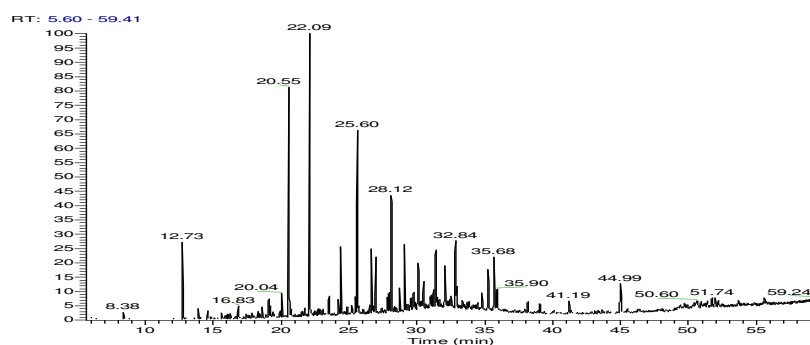


Figure 188. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0729 (TMS)

Exvoto 0731

Informations sur l'œuvre

Date : 1860

Peintre : Droumet

État de conservation et remarques : Très peu de vernis. Restauré avec des repeints, il reste éventuellement de l'ancien vernis et du vernis de restauration.

Identification : vernis gras et résine triterpénique non identifiée

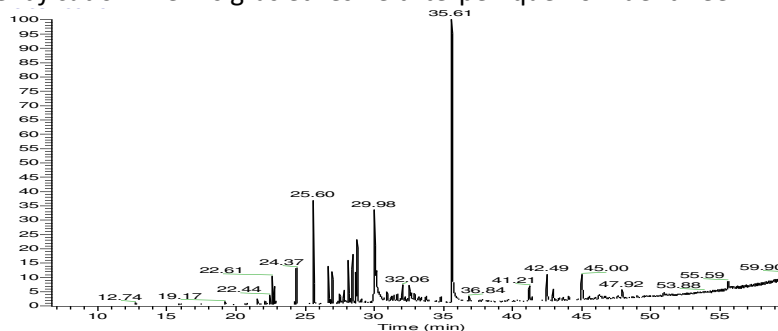


Figure 190. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0731 (TMS)



Figure 189. Photographie de l'ex-voto 0731

Exvoto 0734

Informations sur l'œuvre

Date : ?

Etat de conservation et remarques : Très peu de vernis.

Identification : très peu de vernis sur l'œuvre ce qui rend complexe son identification nous pouvons cependant dire qu'il y a de l'huile

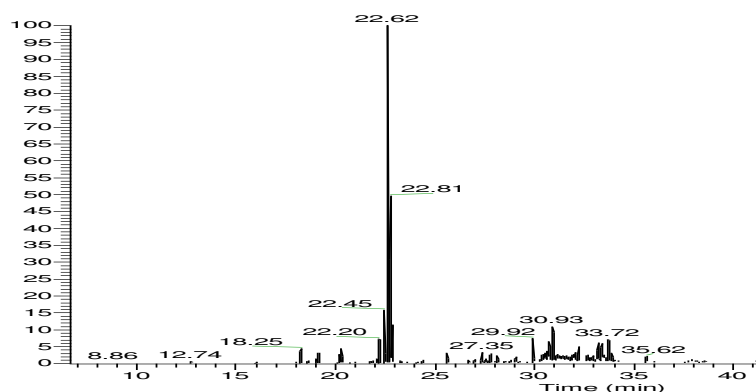


Figure 192. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0734 (TMS)



Figure 191. Photographie de l'ex-voto 0734

Exvoto 0744

Informations sur l'œuvre

Date : 1847

État de conservation et remarques : couche de vernis très épaisse et très jaune (d'origine ?), apparemment pas de restaurations antérieures.

Identification : vernis gras composé d'une résine de conifère et d'une résine dammar dégradées.

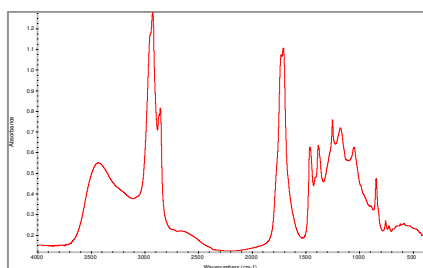


Figure 193. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0744

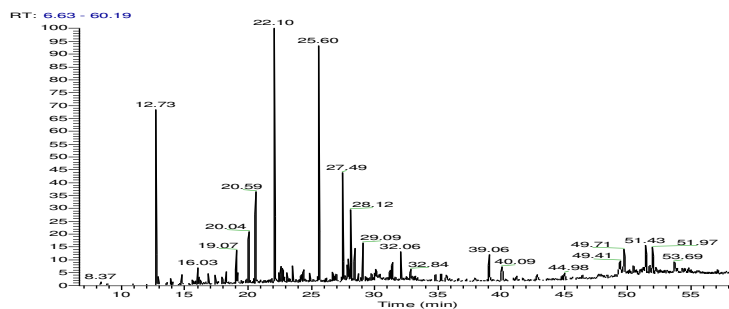


Figure 194. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0744 (TMS)

Exvoto 0746

Informations sur l'œuvre

Date : ?

État de conservation et remarques : couche de vernis très épaisse jaune avec repeints locaux sous-jacents.

Identification : vernis gras composé d'une résine de conifère et d'une résine dammar dégradées.



Figure 195. Photographie de l'ex-voto 0746

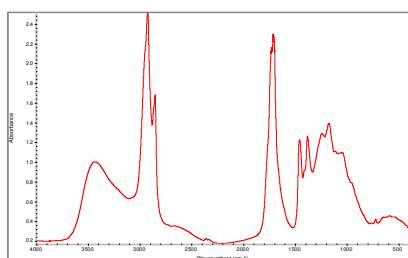


Figure 196. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0746

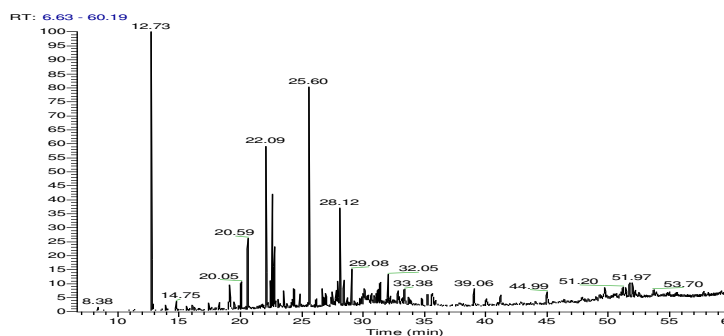


Figure 197. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0746 (TMS)

Exvoto 0748

Informations sur l'œuvre

Date : 1865

État de conservation et remarques : Tableau bichonné, il y a probablement déjà eu allègement du vernis mais on observe tout de même quelques irrégularités. Crasse présente. Au moins 2 vernis dont un plus brillant.

Identification : une huile (vernis gras), une résine de conifère fraîche et d'une résine triterpénique non identifiée.



Figure 198. Photographie de l'ex-voto 0748

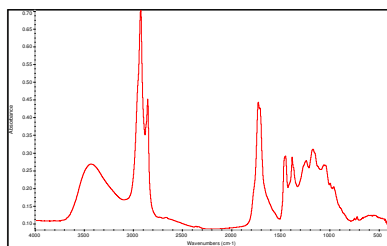


Figure 199. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0748

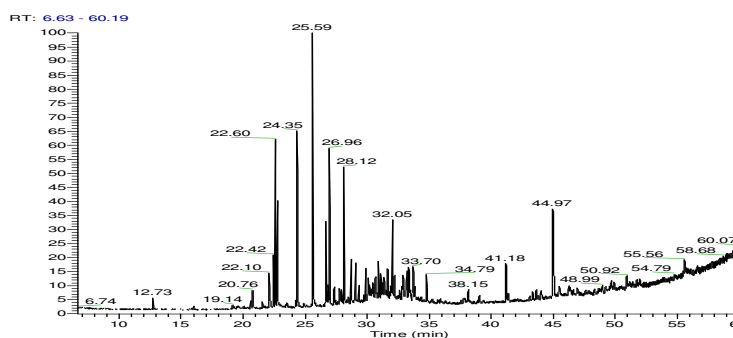


Figure 200. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0748 (TMS)

Exvoto 0754

Informations sur l'œuvre

Date : 1839

État de conservation et remarques : Anciennement bichonné et allégé, on observe des irrégularités. Résidus de vernis jauni + retouches.

3 prélèvements différents et sensation de vernis différents:

- Sol : peu soluble, coton plus noir
- Ciel : bonne solubilité, coton plus roux (retouche)
- Nuée : solubilité moyenne



Figure 201. Photographie de l'ex-voto 0754

Prélèvements nuée et sol

Nous observons les mêmes résultats pour les prélèvements « nuée » et « sol », il s'agit très certainement du même vernis apposé à ces deux endroits.

Identification : vernis gras peu dégradé composé de résine de conifère et de résine mastic.

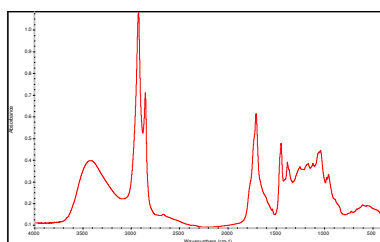


Figure 202. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 - nuée

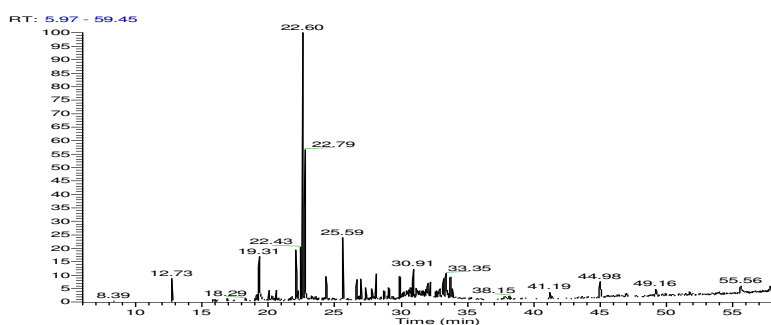


Figure 203. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 - sol (TMS)

Prélèvement ciel

Identification : vernis gras composé d'une résine de conifère dégradée et de résine mastic fraîche.

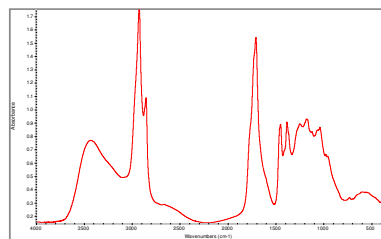


Figure 204. Spectre IRTF du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 - ciel

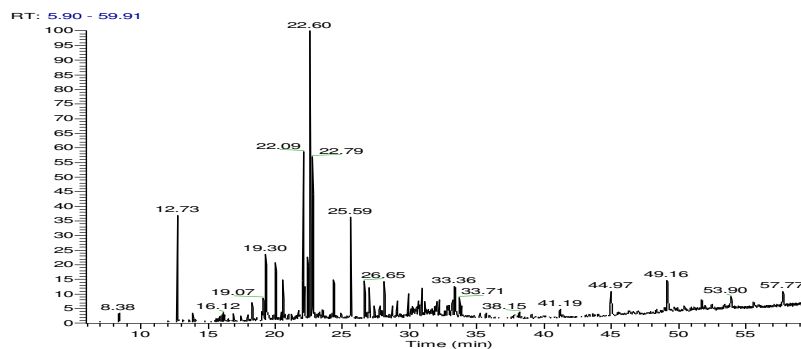


Figure 205. Chromatogramme du vernis prélevé sur l'ex-voto 0754 – ciel (TMS)

temps (min)	attribution	725	726	728	729	731	734	744	746	748	754 nuée	754 ciel	754 sol
8.38		X	X	X	X			X	X		X	X	X
12.73	glycérol	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
12.88	acide octanoïque	-	X	X	X		X	X	X				
13.57	acide propanoïque		X	X	X			X	X		X	X	
13.86	acide butanedioïque	X	X	X				X	X		X	X	X
14.77	acide nonanoïque	X	X	X	-		X	X	X		-	-	
15.61	pentanedioïque		X	-	X		X	X	X		X	X	
15.84	acide dihydroxybutanoïque	X	X	-	X	X		X	X		X	X	X
16.02	?diOH	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
16.88	acide gras	X	-	X	X			X			X	X	X
17.42	acide adipique	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
17.83	OH-C8H14-OH				X								
19.08	acide heptanedioïque	X	X	X	X			X	X			X	X
19.37	1,9-bis(triméthylsilyloxy)nonane				X								
19.49	acide benzoïque	X	-	X	X			-	X			-	
19.87	acide dodecanoïque	-	-	-	X	X		X	X			X	
20.59	acide octanedioïque	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
22.09	acide azelaïque	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
22.18	acide 13-cis-retinoïque	X				-			X	X	X	X	X
22.86	acide tétradecanoïque	X	-			X		X					-
23.52	acide sebacique	X	X	X	X			X	X				-
24.26	acide n-pentadecanoïque	X	X	X		-		X	-				
24.6	acide 6-hydroxyhexanoïque			X							-		-
24.86	acide 1,11-undecanedioïque	X	X	X	X			X	X	-	-		
25.6	acide palmitique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X
26.16	Acide dodecanedioïque	X	X	-				-	X				
26.65	octadec-9Z-énol	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
27.49	Acide iso sébacique							X	X				
29.36	18-méthyl-nonadécanol									X			-
29.5	acide isopimarique				X						X		

Annexes

29.66	acide palustrique				x		x				x		
30	acide isopimarique							x	x				
30.09	DHA	x	x	x	x			x	x	x	x	-	-
30.43	acide eicosanoïque	x	x	x	-			x	x	x		-	-
30.49	acide abiétique	x			x					x	x	-	-
31.09	acide 3-hydroxy-DHA				x			-		x	x	x	x
31.49	acide néoabiétique				-								
31.65	1-docosanol	x	-	x	-	x		x		x		-	
32.05	1-monopalmitine	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x
32.83	7-oxo-DHA	x	x	-	x			x	x		-	x	
32.89	acide docosanoïque	x	x	-	x	x		x	x	x	x	x	x
34.79	acide stéarique	x	x	-	x	x		x	x	x	-		
35.24	7-oxo-15-hydroxy-DHA	x	x	-	x			x	x		-	x	
38.15	acide 22-hydroxy-docosanoïque	x	-	x	x				-	x	-	x	x
39.04	Type lupane	x	x	x	x			x	x	x	-	x	-
41.2	1-Octacosanol	x	-	x	x	x		-	x	x	x	x	x
41.36	cholestérol	x		x	x	x							
44.99	β-Sitostérol	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
45.49	beta amyrine/one?		-		x	x				x			
46.4	alpha amyrine/one?					x		x					
46.97	oléan-diène						x				-	-	
49.2	acide moronique			x							x	x	x
49.7	ocotillone	x	x		x			x	x				
52.22	acide ursolique		x		x			-	x				
53.7	dérivé acide ursolique (oxo ou hydro) M596	x		x				x	x				

Tableau 29. Listes des molécules identifiées en CPG-SM pour les ex-votos (TMS)

(n.i: non identifié, marron : huile ou graisse, bleu : diterpène, rouge : triterpène)

V Don Gabet

Datation : 1812

Zone de prélèvement : zone bleue au centre du tableau (entre les personnages et derrière le religieux)

Tableau déjà restauré : au moins 2 vernis

Identification : Nous sommes en présence d'un vernis gras comprenant une résine de conifère et une résine dammar. Ou bien si il y a vraiment plusieurs vernis un premier vernis gras diterpénique puis un vernis de restauration à la dammar car cette résine a largement été utilisée à cet effet.

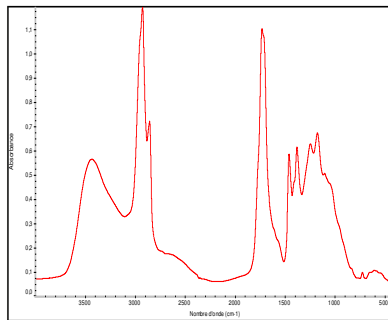


Figure 206. Spectre IRT du vernis prélevé sur de "Don Gabet"

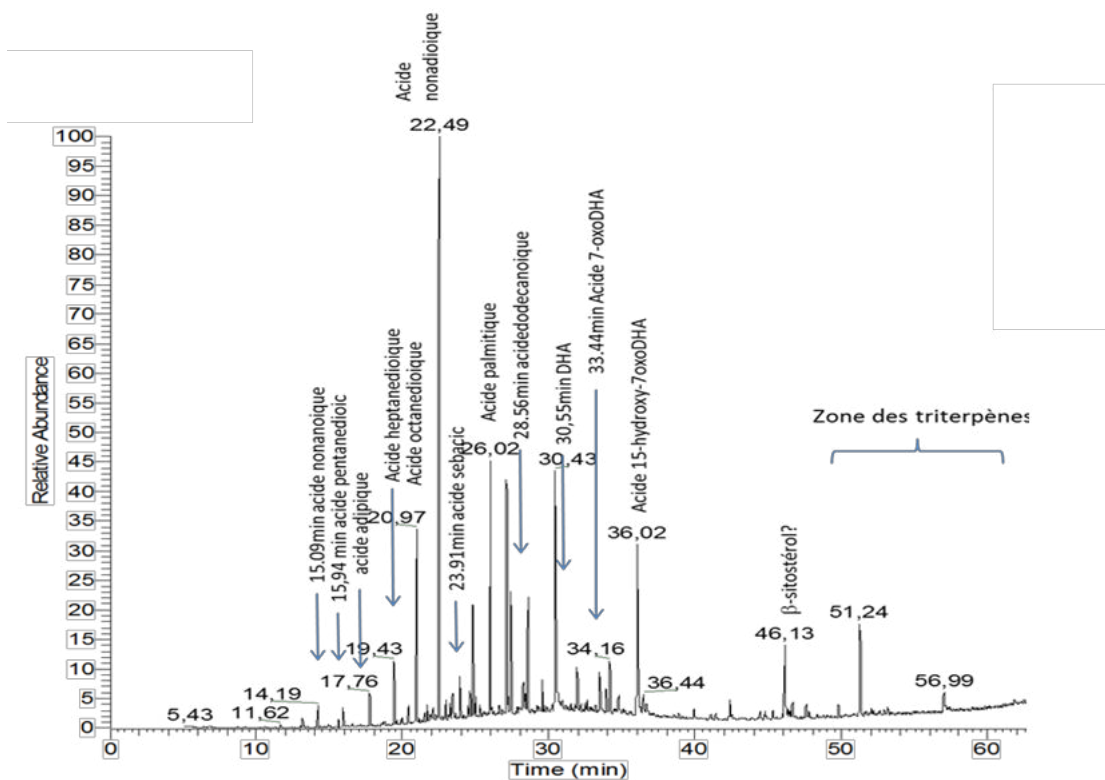


Figure 207. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Don Gabet" (TMS)

VI Portrait d'Homme

Description de l'œuvre

Titre : Portrait d'homme

Auteur : Bouvier

Propriétaire : Collection particulière

Dimensions : 64 x 42 cm

Technique : Peinture à l'huile sur toile

Datation : 1872

Signature : En partie inférieure, à droite *Bouvier 1872*

Inscription : Marque du marchand de toile au revers

État de conservation

Sur le plan structurel la toile présente quelques déformations aux angles, une tension assez faible et une petite déchirure

Sur le plan esthétique, la peinture est recouverte d'un vernis épais et très oxydés, modifiant la saturation, la teinte et la clarté des couleurs.

Protocole utilisé pour l'enlèvement du vernis (zone de prélèvement, solvant(s) utilisé(s), technique de nettoyage)

Après des tests préliminaires et le choix de la méthodologie et des solvants les plus adaptés, le nettoyage se réalise en deux temps :

La première étape met en œuvre des solvants classiques, un mélange d'acétate d'éthyle et de méthyléthylcétone (50/50).

Après gonflement de la résine celle-ci est retirée mécaniquement à l'aide d'une brosse douce



Figure 208. « Portrait d'homme » de Bouvier, a) vue générale de face avant restauration, b) détail pendant l'intervention, c) gonflement du vernis par le solvant (Photos : © T. Martel)

Identification : Nous sommes en présence d'un vernis gras élaboré à partir d'une résine de conifère, certainement colophane ou térébenthine.

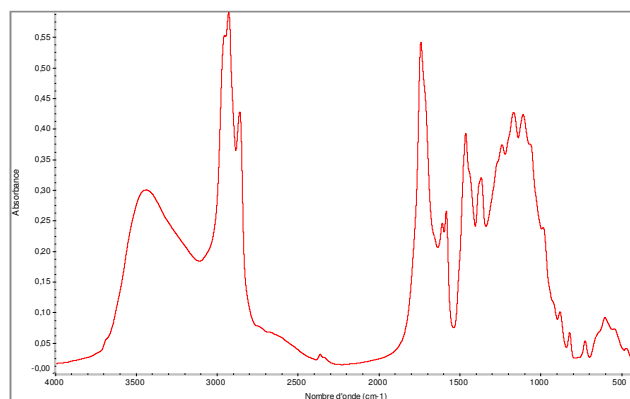


Figure 209. Spectre IRTF du vernis prélevé sur "Portrait d'Homme" de Bouvier

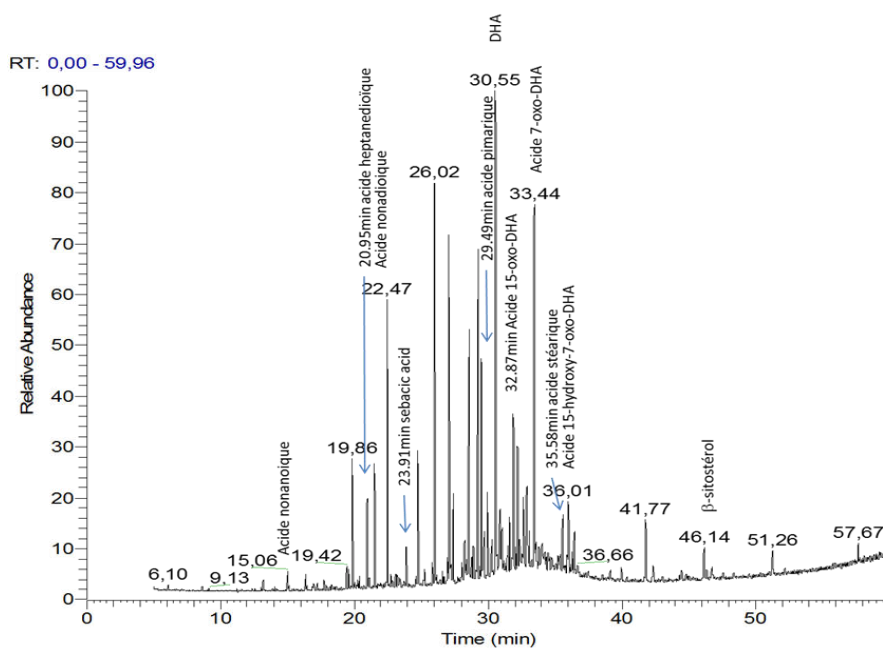


Figure 210. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Portrait d'Homme" de Bouvier (TMS))

VII Baron Portal

Description de l'œuvre

Titre : « Portrait du Baron Portal »

Auteur : Callande de Champmartin

Propriétaire : musée Fabre de Montpellier

Dimensions : H 221.3 x La 147 cm

Technique : Huile sur toile

Datation : (Emile Callande de Champmartin 2/03/1797 – 1883)

Signature : oui

Inscription :

Etat de conservation

bon

Conditions de conservation (lieu, exposition, environnement...)

bons

Histoire de l'œuvre si connue (Conditions de conservation passées, restaurations effectuées précédemment)

Sans doute revernie une à deux fois (1878,... ?)

Protocole utilisé pour l'enlèvement du vernis (zone de prélèvement, solvant(s) utilisé(s), technique de nettoyage)

Cotons roulés trempés dans de l'acétone

Remarques éventuelles sur l'aspect visuel du vernis (couleur...)

Jauni, résine naturelle ?



Figure 211. Vue d'ensemble après intervention et dévernissage en cours du
« Portrait du Baron Portal – juin 2012 ©I. Devergne – Musée Fabre

Identification : Nous sommes en présence d'un vernis gras élaboré à partir d'une résine de conifère et d'une résine triterpénique non identifiée.

Le tableau ayant déjà été restauré, il comprend sûrement plusieurs vernis superposés. En l'absence d'analyse stratigraphique, nous ne pouvons déterminer s'il y avait une ou deux compositions différentes dissoutes ensemble au moment du prélèvement. Nous pouvons par exemple être en présence d'un vernis gras avec une résine diterpénique et d'un vernis maigre triterpénique utilisé ultérieurement.

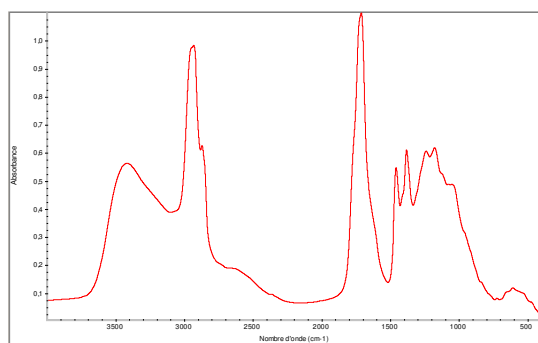


Figure 212. Spectre IRTF du vernis prélevé sur "Baron Portal"

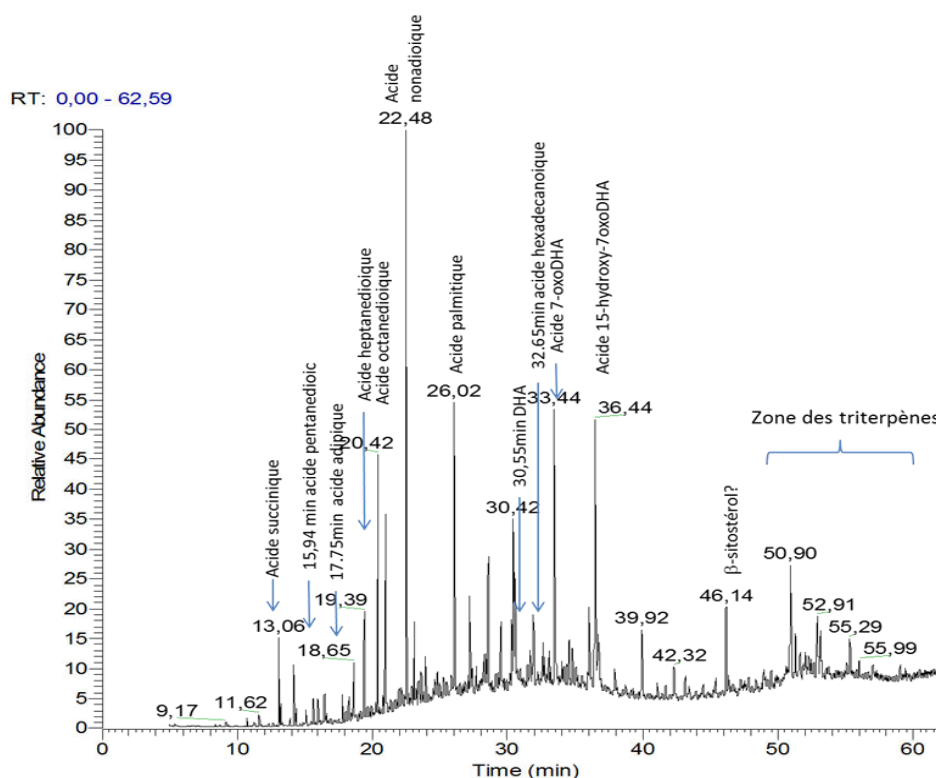


Figure 213. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Baron Portal" (TMS)

VIII La toilette avant le sacre

Auteur : Viger Du Vigneau

Propriétaire : Musée des Beaux-Arts, Marseille

Identification : vernis gras à la dammar, dégradé

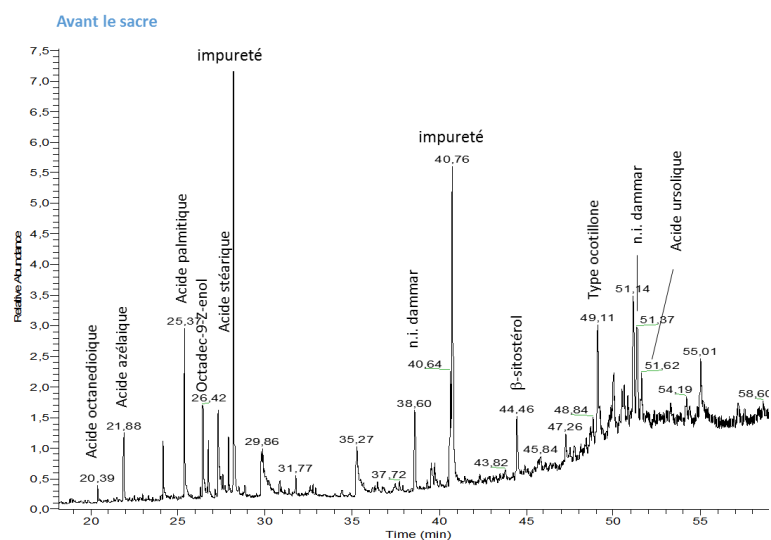


Figure 214. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Avant le sacre" (TMS)

IX Paysage de Marine

Auteur : d'après LACROIX de Marseille

Propriétaire : Musée de Bastia, Haute-Corse

Dimension : 124,5 x 161,7 cm

Datation : XVIIIe siècle

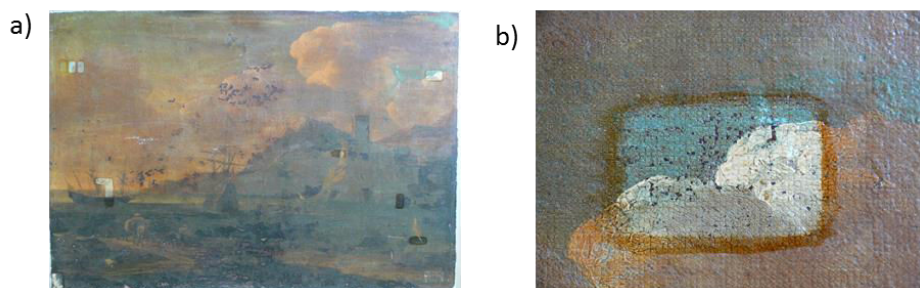


Figure 215. "Paysage de Marine" a) tableau avant restauration, b) fenêtre de tests de solubilisation du vernis (Photos : ©T. Martel)

Identification : Huile végétale, résine de conifère dégradée et mastic peu dégradée. Deux vernis différents, un plus ancien à la colophane ou à la térébenthine et un vernis plus récent au mastic.

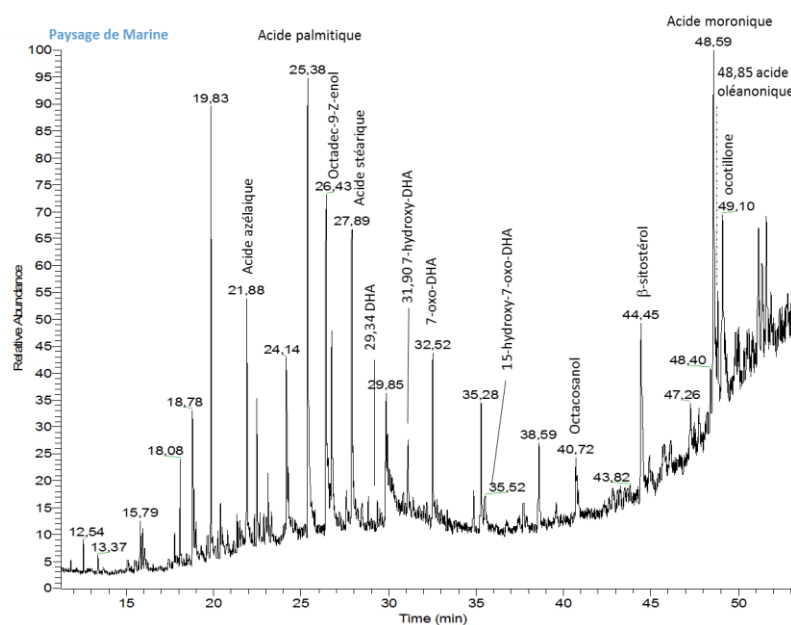


Figure 216. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Paysage de Marine" (TMS)

X VIEN

Titre de l'œuvre inconnu

Artiste : Joseph-Marie Vien

Datation : fin 18°

Identification : vernis à la résine de conifère, dégradé

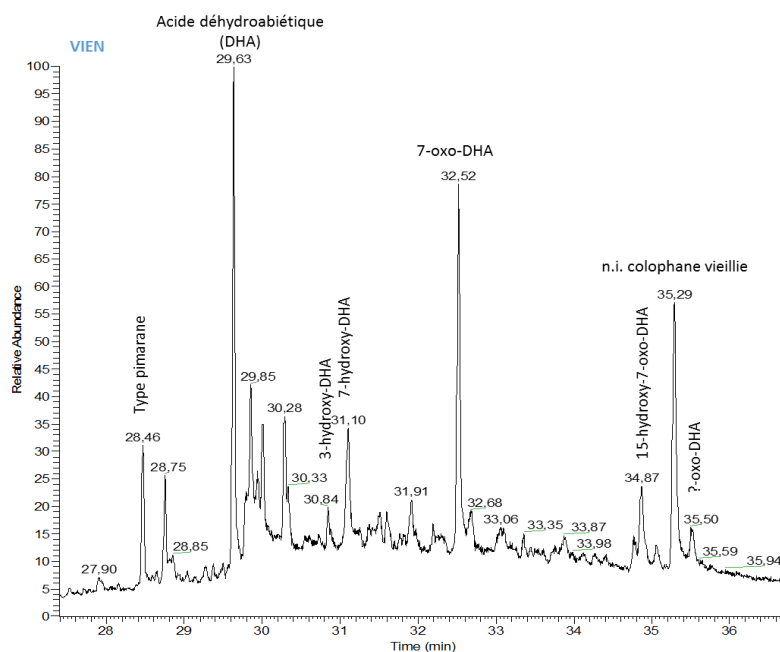


Figure 217. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur le tableau de Vien (TMS)

XI St Pierre

Auteur : Borély ? (ou collection des Borély)

Datation : XVII^{ème}

Identification : vernis à la résine de conifère, très dégradé

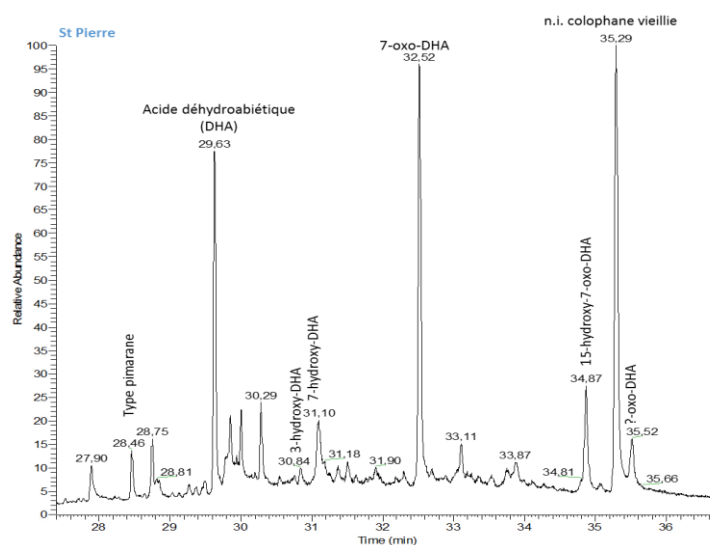


Figure 218. Chromatogramme et attribution des principaux pics du vernis prélevé sur "Saint Pierre" (TMS)

XII La guérison de l'aveugle né

Auteur : Arles Lemoyne

Datation : 1823

Échantillonnage : 2 vernis différents

Identification :

Vernis1 : **verniss gras** composé d'une **résine de conifère**, et d'une **résine triterpénique** (dammar ?).

Vernis 2 : Même composition avec quantité de triterpène plus faible

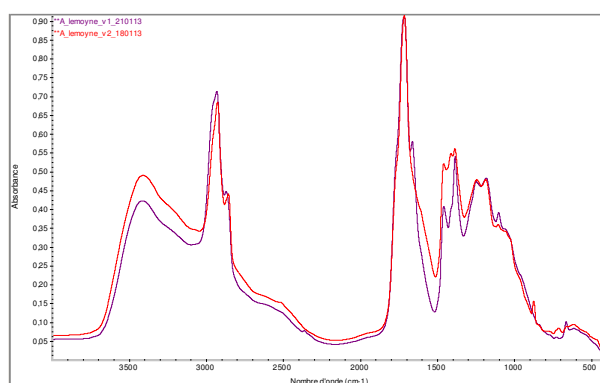


Figure 219. Spectre IRTF du vernis prélevé sur "La guérison de l'aveugle né"

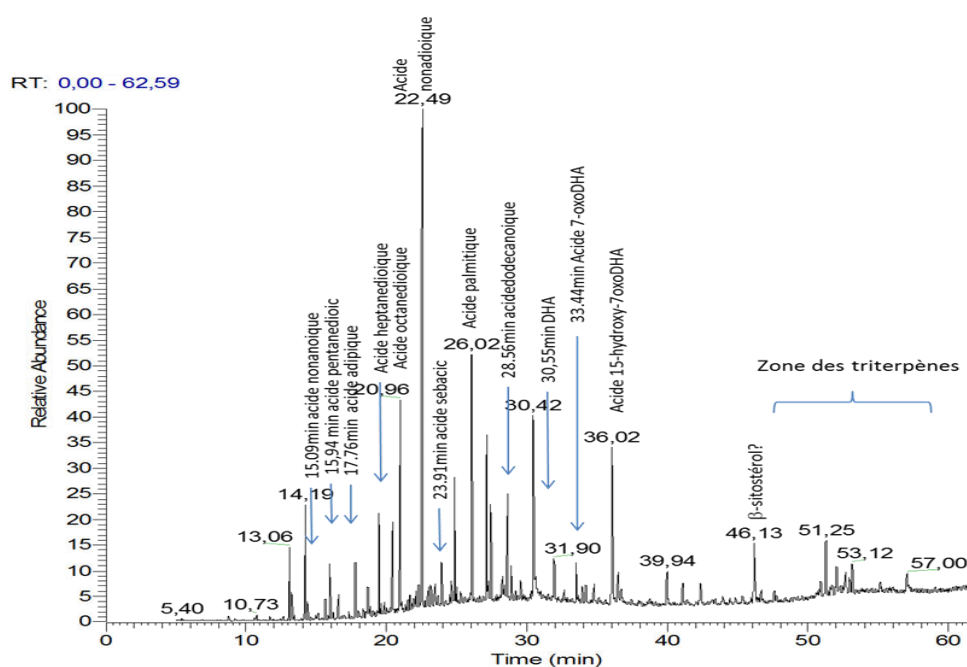


Figure 220. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 1 du vernis prélevé sur "La guérison de l'aveugle né" (TMS)

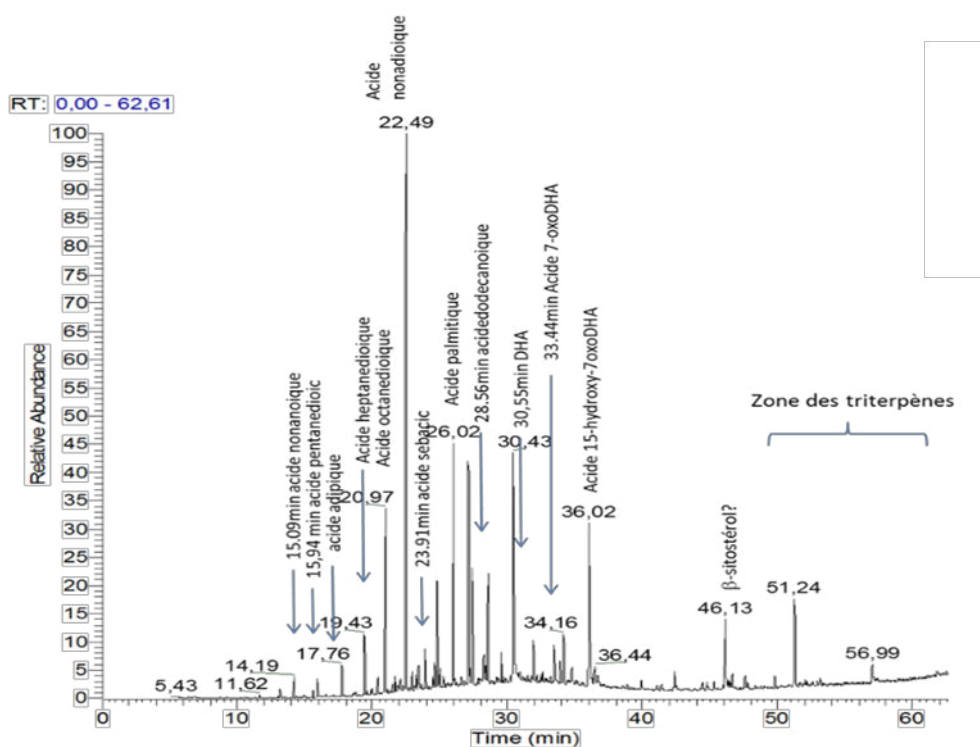


Figure 221. Chromatogramme et attribution des principaux pics de l'échantillon 2 du vernis prélevé sur "La guérison de l'aveugle né" (TMS)

F Bibliographie

1. Langenheim, J. H. *Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany*. (Timber Press, 2003).
2. Colombini, P. M. P. & Modugno, F. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. (John Wiley & Sons, 2009).
3. Clark, R. I. *A Few Notes on Varnishes and Fossil Resins*. (C. Letts, 1891).
4. Eastlake, S. C. L. *Methods and Materials of Painting of the Great Schools and Masters*. (Courier Dover Publications, 2001).
5. Watin. *L'Art de faire et d'employer le vernis ou l'art du vernisseur*. (Quillau, 1772).
6. Mayer, L. in *Painting Conservation Catalog. Volume 1: Varnishes and surface Coatings* 21–34 (W. Samet, 1998).
7. Mayerne, T. T. de. *Pictoria, sculptoria et quae subalternarum artium: 1620 le manuscrit*. (Audin, 1977).
8. Perego, F. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. (Belin, 2005).
9. Tholeto, J. de. in *The industrial and artistic technology of paint and varnish* (A.H. Sabin, 1906).
10. Theophilus, M. *'Theophili, presbyteri et monachi, Libri III, seu Diversarum artium schedula. Opera et studio Caroli de L'Escalopier'*. - Théophile, prêtre et moine. *Essai sur divers arts, publié par le Cte Charles de L'Escalopier,...* et précédé d'une introduction par J.-Marie Guichard. (J.-A. Toulouse, 1843).
11. Mathioli. in *The industrial and artistic technology of paint and varnish* 19 (A.H. Sabin, 1906).
12. Anonyme. in *Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting: original texts with English translations* 643–718 (M.P. Merrifield, 1849).
13. Buonanni, F. & Perugini, F. *Techniques of Chinese Lacquer: The Classic Eighteenth-Century Treatise on Asian Varnish*. (Getty Publications, 2009).
14. Valmont-Bomare, J. C. *Dictionnaire raisonné, universel d'histoire naturelle: Contenant l'histoire des animaux, des végétaux et des minéraux, et celle des corps célestes, des météores, et des autres principaux phénomènes de la nature; avec l'histoire des trois règnes, et ... une table concordante des noms latins, ...* (Chez Bruyset ainé et ce., 1800).
15. Diderot, D. & d'Alembert, J. L. R. *L'encyclopédie, tome quatorzième. L'Encyclopédie* 610 (1765).
16. *Le grand vocabulaire françois*. (C. Panckoucke, 1770).
17. Delormois. *Le vernisseur parfait: ou, Manuel du vernisseur*. (C. A. Jombert, 1771).
18. Malisset, J. B. A. *La boussole des spéculateurs, contenant un traité complet et méthodique de la science du commerce ...* (Obré, 1803).
19. Tingry, P. F. *The Painter and Varnisher's Guide: Or, A Treatise, Both in Theory and Practice, on the Art of Making and Applying Varnishes, on the Different Kinds of Painting; and on the Method of Preparing Colours Both Simple and Compound ...* (G. Kearsley, 1804).
20. Lemery, N. & Morelot, S. *Nouveau dictionnaire général des drogues simples et composées*. (Imp. de Valade, 1807).
21. Tripiet-Deveaux, A. M. *Traité théorique et pratique sur l'art de faire les vernis: suivi de deux mémoires, l'un sur les dangers qui menacent les peintures vernies d'extérieurs, l'autre sur les précautions à prendre pour assurer aux revernissages la même durée qu'aux vernissages faits sur les peintures fraîches*. (L. Mathias, 1845).
22. Cameron, J. *Oils and Varnishes*. (J. & A. Churchill, 1886).
23. Hurst, G. H. *Dictionary of chemicals and raw products used in the manufacture of paints, colours, varnishes and allied preparations*. (London, Scott, Greenwood and co., 1901).

24. Dieterich, K. *The analysis of resins, balsams, and gum resins*. (London, Scott, 1920).
25. Thoury, M. Identification non-destructive des vernis des oeuvres d'art par fluorescence UV. (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006).
26. Mills, J. S. & White, R. *Organic Chemistry of Museum Objects*. 2nd Ed. (1994).
27. Scalarone, D., Lazzari, M. & Chiantore, O. Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **68-69**, 115–136 (2003).
28. Andreotti, A. *et al.* Combined GC / MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid , Waxy , Resinous , and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample. *Anal. Chem.* **78**, 4490–4500 (2006).
29. Montabert, P. de. *Traité complet de la peinture*. (Delton, 1829).
30. John Geddes McIntosh. *The Manufacture of Varnishes and Kindred Industries Based on and Including the 'Drying Oils and varnishes'*. (D. Van Nostrand Co .; [etc.], 1908).
31. Coppen, J. J. W. *Gums, resins and latexes of plant origin*. (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1995).
32. Lucero, P. Analyse chimique de matières résineuses employées dans le domaine artistique pré-Hispanique au Mexique. Application aux échantillons archéologiques d'époque Maya et Aztèque. (Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 2012).
33. Scalarone. Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **64**, 345–361 (2002).
34. Pline, l'Ancien. in *Histoire naturelle* (Dubochet, 1848).
35. Massechelein-Kleiner, L. *Liants, Vernis et Adhésifs Ancients - Cours de conservation 1*. (Institut royal du Patrimoine Artistique, 1978).
36. Pollard, A. M. & Heron, C. in *Archaeological Chemistry* (1996).
37. Scalarone, D., Duursma, M. C., Boon, J. J. & Chiantore, O. MALDI-TOF mass spectrometry on cellulosic surfaces of fresh and photo-aged di- and triterpenoid varnish resins. *J. Mass Spectrom.* **40**, 1527–1535 (2005).
38. Vieillescazes, C., Archier, P. & Pistre, M. S. Study of Post-Byzantine Icon Varnishes by Chromatographic and Spectroscopic Methods. *Stud. Conserv.* **50**, 37–44 (2005).
39. Anonyme. in *The Bible* (T.S.f.P.C. Knowledge, 1839).
40. Ambassade, de G. Le mastic de Chios. <http://www.amb-grece.fr/grece/mastic.htm> (1999).
41. Assimopoulou, a N. & Papageorgiou, V. P. GC-MS analysis of penta- and tetra-cyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part I. Pistacia lentiscus var. Chia. *Biomed. Chromatogr. BMC* **19**, 285–311 (2005).
42. Scalarone, D., van der Horst, J., Boon, J. J. & Chiantore, O. Direct-temperature mass spectrometric detection of volatile terpenoids and natural terpenoid polymers in fresh and artificially aged resins. *J. Mass Spectrom. JMS* **38**, 607–17 (2003).
43. Van den Berg, K. J., van der Horst, J., Boon, J. J. & Sudeijer, O. O. Cis-1,4-poly- β -myrcene; the structure of the polymeric fraction of mastic resin (Pistacia lentiscus L.) elucidated. *Tetrahedron Lett.* **39**, 2645–2648 (1998).
44. Van der Doelen, G. A. Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes. (1999).
45. van der Doelen. Analysis of fresh triterpenoid resins and aged triterpenoid varnishes by high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionisation (tandem) mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **809**, 21–37 (1998).

46. Dietemann, P. *et al.* Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes – Influence of aging conditions and resin composition. *J. Cult. Herit.* **10**, 30–40 (2009).
47. Aksamija, A. Etude chimique des matériaux résineux : oliban, dammar et mastic : application à des prélèvements artistiques et archéologiques. (Avignon, 2012).
48. Burger, P. Caractérisation moléculaire de résines végétales archéologiques et actuelles: étude de résines de Diptérocarpaceae. (Strasbourg, 2008).
49. De la Rie, E. R. Photochemical and thermal degradation of films of dammar resin. *Stud. Conserv.* **33**, 53–70 (1988).
50. Maire, M. Du vernis en peinture. in (2006).
51. Nicolaus, K. *Manuel de restauration des tableaux*. (Könemann, 1999).
52. Berns, R. S. & de la Rie, E. R. The Effect of the Refractive Index of a Varnish on the Appearance of Oil Paintings. *Stud. Conserv.* **48**, 251–262 (2003).
53. Kurz, O. Varnishes, Tinted Varnishes, and Patina. *Burlingt. Mag.* **104**, 56–59 (1962).
54. Depoix, P. Pour artistes professionnels: les traités d'arts picturaux dans l'histoire. (2006). at <<http://lisiere.free.fr/source/histoire.html>>
55. Pliny, l'Ancien. in *Histoire naturelle* (Dubochet, 1848).
56. Cennini, C. & Tambroni, G. *A treatise on painting*. (Lumley, 1844).
57. Merrifield, M. P. *Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting: original texts with English translations*. (1849).
58. Sabin, A. H. *The industrial and artistic technology of paint and varnish*. (1906).
59. Armenini, G. B. *On the true precepts of the art of painting*. (Ayer Publishing, 1977).
60. Watin. *L'art du peintre, doreur, vernisseur*. (Grangé, 1774).
61. Anonyme. in *Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting: original texts with English translations* 602–642 (M.P. Merrifield, 1849).
62. Le Bègue, J. in *Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting: original texts with English translations* 1–111 (M.P. Merrifield, 1849).
63. Da Vinci, L. *Trattato della pittura*. (1804).
64. Lebrun, P. in *Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting: original texts with English translations* 757–842 (M.P. Merrifield, 1849).
65. Raffaello Borghini, F. C. (Biblioteca apostolica vaticana). *Il riposo di Raffaello Borghini*. (Per Michele Nestenus e Francesco Moücke., 1730).
66. Favre-Félix, M. Les deux systèmes du Professeur Pettenkofer (sur l'éthique de la science et l'histoire de la restauration). *Nuances* **42-43**, 42–48 (2010).
67. Doménech-Carbó, M. T. *et al.* Study of the microbiodegradation of terpenoid resin-based varnishes from easel painting using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **385**, 1265–1280 (2006).
68. Larché, J.-F., Bussière, P.-O., Wong-Wah-Chung, P. & Gardette, J.-L. Chemical structure evolution of acrylic-melamine thermoset upon photo-ageing. *Eur. Polym. J.* **48**, 172–182 (2012).
69. Dietemann, P. Towards More Stable Natural Resin Varnishes for Paintings The Aging of Triterpenoid Resins and Varnishes. (Swiss Federal Institute of Technology, 2003).
70. Zumbühl, S. *et al.* A Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Study of Light-Induced Aging in Triterpene Dammar and Mastic Varnishes. *Anal. Chem.* **70**, 707–715 (1998).
71. Dietemann, P. *et al.* Artificial Photoaging of Triterpenes Studied by Graphite-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Helv. Chim. Acta* **83**, 1766–1777 (2000).

72. Nevin, A. *et al.* Assessment of the ageing of triterpenoid paint varnishes using fluorescence, Raman and FTIR spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **395**, 2139–2149 (2009).
73. Dietemann, P. *et al.* A Mass Spectrometry and Electron Paramagnetic Resonance Study of Photochemical and Thermal Aging of Triterpenoid Varnishes. *Anal. Chem.* **73**, 2087–2096 (2001).
74. De la Rie, E. R. & McGlinchey, C. W. Stabilized Dammar Picture Varnish. *Stud. Conserv.* **34**, 137–146 (1989).
75. Theodorakopoulos, C., Boon, J. J. & Zafirooulos, V. Direct temperature mass spectrometric study on the depth-dependent compositional gradients of aged triterpenoid varnishes. *Int. J. Mass Spectrom.* **284**, 98–107 (2009).
76. Burnouf-Radosevich, M., Delfel, N. E. & England, R. Gas chromatography-mass spectrometry of oleanane-and ursane-type triterpenes—application to *Chenopodium quinoa* triterpenes. *Phytochemistry* **24**, 2063–2066 (1985).
77. Echard, J. P. *et al.* Gas chromatography/mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin. *Anal. Chim. Acta* **584**, 172–80 (2007).
78. Assimopoulou, A. N. & Papageorgiou, V. P. GC-MS analysis of penta- and tetra-cyclic triterpenes from resins of *Pistacia* species. Part II. *Pistacia terebinthus* var. *Chia*. *Biomed. Chromatogr. BMC* **19**, 586–605 (2005).
79. Martin, Archier, P., Vieillescazes, C. & Pistre, M. S. HPLC coupled with fluorimetric detection for the identification of natural resins in archaeological materials. *Chromatographia* **53**, 380–384 (2001).
80. Kersten, P. J., Kopper, B. J., Raffa, K. F. & Illman, B. L. Rapid Analysis of Abietanes in Conifers. *J. Chem. Ecol.* **32**, 2679–2685 (2006).
81. Osete-Cortina, L. & Doménech-Carbó, M. T. Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry with on line trimethylsilylation. *J. Chromatogr. A* **1065**, 265–278 (2005).
82. Vahur, S. *et al.* Analysis of dammar resin with MALDI-FT-ICR-MS and APCI-FT-ICR-MS. *J. Mass Spectrom.* **47**, 392–409 (2012).
83. Prati, S., Sciutto, G., Mazzeo, R., Torri, C. & Fabbri, D. Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins. *Anal. Bioanal. Chem.* **399**, 3081–91 (2011).
84. Derrick, M. Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Natural Resins Used in Furniture Finishes. *J. Am. Inst. Conserv.* **28**, (1989).
85. Derrick, M. R., Stulik, D. & Landry, J. M. *Infrared spectroscopy in conservation science*. (The Getty Conservation Institute, 1999).
86. Font, J., Salvadó, N., Butí, S. & Enrich, J. Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Anal. Chim. Acta* **598**, 119–127 (2007).
87. Edwards, H. G. M., Farwell, D. W. & Daffner, L. Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **52**, 1639–1648 (1996).
88. Daher, C., Paris, C., Le Hô, A.-S., Bellot-Gurlet, L. & Échard, J.-P. A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1494–1499 (2010).
89. Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G. & Mazzeo, R. New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials. *Acc. Chem. Res.* **43**, 792–801 (2010).

90. Regert, M., Devière, T., LE HÔ, A. S. & Rougeulle, A. Reconstructing Ancient Yemeni Commercial Routes During the Middle Ages Using Structural Characterization of Terpenoid Resins. *Archaeometry* **50**, 668–695 (2008).
91. Sarmiento, A. *et al.* Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **399**, 3601–3611 (2011).
92. Popescu, C., Vasile, C. & Simionescu, B. C. Spectral characterization of natural resins used in conservation. *Rev. Roum. Chim.* **57**, 495–499 (2012).
93. Mallégol, J., Gonon, L., Lemaire, J. & Gardette, J.-L. Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints 4. influence of film thickness on the photooxidation. *Polym. Degrad. Stability* **72**, 191–197 (2001).
94. De la Rie, E. R. Fluorescence of paint and varnish layers (Part I). *Stud. Conserv.* **27**, 1–7 (1982).
95. De la Rie, E. R. Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part II). *Stud. Conserv.* **27**, 65 (1982).
96. De la Rie, E. R. Fluorescence of paint and varnish layers (Part III). *Stud. Conserv.* **27**, 102–108 (1982).
97. Romani, A., Clementi, C., Miliani, C. & Favaro, G. Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artwork. *Acc. Chem. Res.* **43**, 837–46 (2010).
98. Comelli, D. *et al.* A portable UV-fluorescence multispectral imaging system for the analysis of painted surfaces. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 086112 (2008).
99. Thoury, M., Elias, M., Frigerio, J. M. & Barthou, C. Nondestructive varnish identification by ultraviolet fluorescence spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **61**, 1275–1282 (2007).
100. Nevin, A. *et al.* Excitation emission and time-resolved fluorescence spectroscopy of selected varnishes used in historical musical instruments. *Talanta* **80**, 286–93 (2009).
101. Nevin, A., Comelli, D., Valentini, G. & Cubeddu, R. Total Synchronous Fluorescence Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis: Method for the Classification of Selected Resins, Oils, and Protein-Based Media Used in Paintings. *Anal. Chem.* **81**, 1784–1791 (2009).
102. Elias, M., Mas, N. & Cotte, P. Review of several optical non-destructive analyses of an easel painting. Complementarity and crosschecking of the results. *J. Cult. Herit.* **12**, 335–345
103. Budzikiewicz, H., Wilson, J. M. & Djerassi, C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. 1 Pentacyclic triterpenes. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3688–3699 (1963).
104. Jan van den Berg, J. D. *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*. (MOLART, 2002).
105. Colombini, M. P., Modugno, F., Giannarelli, S. & Fuoco, R. GC-MS characterization of paint varnishes. *Microchem. J.* **67**, 385–396 (2000).
106. De la Cruz-Cañizares, J., Doménech-Carbó, M.-T., Gimeno-Adelantado, J.-V., Mateo-Castro, R. & Bosch-Reig, F. Study of Burseraceae resins used in binding media and varnishes from artworks by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1093**, 177–94 (2005).
107. Sugimoto, N. *et al.* Identification of the main constituents in sandarac resin, a natural gum base. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi J. Food Hyg. Soc. Jpn.* **47**, 76–79 (2006).
108. Van den Berg, K. J., Boon, J. J., Pastorova, I. & Spetter, L. F. M. Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidized diterpenoid acids in Old Master paintings. *J. Mass Spectrom.* **35**, 512–533 (2000).
109. van der Doelen. Artificial ageing of varnish triterpenoids in solution. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **134**, 45–57 (2000).

110. Van der Doelen, G. A. & Boon, J. J. Artificial ageing of varnish triterpenoids in solution. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **134**, 45–57 (2000).
111. Papageorgiou, V. P., Bakola-Christianopoulou, M. N., Apazidou, K. K. & Psarros, E. E. Gas chromatographic–mass spectroscopic analysis of the acidic triterpenic fraction of mastic gum. *J. Chromatogr. A* **769**, 263–273 (1997).
112. Stern, B., Heron, C., Corr, L., Serpico, M. & Bourriau, J. Compositional Variations in Aged and Heated Pistacia Resin Found in Late Bronze Age Canaanite Amphorae and Bowls from Amarna, Egypt. *Archaeometry* **45**, 457–469 (2003).
113. Roy, A. Paintings and their Environment. *The national gallery* (2011). at <http://www.nationalgallery.org.uk/paintings/caring-for-the-paintings/paintings-and-their-environment/*/viewPage/1>
114. Padfield, J., Vandyke, S. & Carr, D. Improving our Environment. *The national gallery* (2013). at <<http://www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/improving-our-environment>>
115. Smith, B. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. (C.R.C. Press, 1996).
116. Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B. *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*. (Masson, 1997).
117. Rouessac, F., Rouessac, A. & Cruché, D. *Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes : cours et exercices corrigés*. (Dunod, 2004).
118. Jardy Alain & Caude Marcel. Chromatographie en phase liquide Théorie et méthodes de séparation. *Tech. Ing. Chromatogr. Tech. Séparatives base documentaire : TIB385DUO*, (1994).
119. Wong, P. S. & Graham Cooks, R. Ion trap mass spectrometry. *Curr. Sep.* **16**, 85–92 (1997).
120. Claude, B. Intérêt des polymères à empreintes moléculaires pour la préparation d'échantillons par extraction solide-liquide. Applications aux triterpènes dans les plantes et aux dopants dans les urines. (Université d'Orléans, 2007).
121. Claude, B., Morin, P., Lafosse, M., Belmont, A.-S. & Haupt, K. Selective solid-phase extraction of a triterpene acid from a plant extract by molecularly imprinted polymer. *Talanta* **75**, 344–350 (2008).
122. Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies*. (Springer Netherlands, 1980).
123. *Organic mass spectrometry in art and archaeology*. (Wiley, 2009).
124. Larché, J.-F., Bussière, P.-O., Wong-Wah-Chung, P. & Gardette, J.-L. Chemical structure evolution of acrylic-melamine thermoset upon photo-ageing. *Eur. Polym. J.* **48**, 172–182 (2012).
125. Nawar, W. W. Thermal degradation of lipids. *J. Agric. Food Chem.* **17**, 18–21 (1969).
126. Lazzari, M. & Chiantore, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polym. Degrad. Stab.* **65**, 303–313 (1999).
127. Malléol, J., Gardette, J.-L. & Lemaire, J. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Fate of hydroperoxides in drying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77**, 249–255 (2000).
128. Steigenberger, G. & Herm, C. Natural resins and balsams from an eighteenth-century pharmaceutical collection analysed by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **401**, 1771–1784 (2011).
129. Romero-Noguera, J., Bolívar-Galiano, F. C., Ramos-López, J. M., Fernández-Vivas, M. A. & Martín-Sánchez, I. Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting: Colophony and Venetian turpentine. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **62**, 427–433 (2008).
130. Buckley, S. A., Clark, K. A. & Evershed, R. P. Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies. *Nature* **431**, 294–299 (2004).

Bibliographie

131. Pastorova, I., van den Berg, K. J., Boon, J. J. & Verhoeven, J. W. Analysis of oxidised diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **43**, 41–57 (1997).

Résumé

Cette thèse porte sur la dégradation photochimique des résines naturelles utilisées dans la fabrication de vernis à tableaux. Différentes résines ont été choisies pour notre étude : la sandaraque, le copal de Manille, la colophane, le mastic et la dammar. Des vernis à tableaux ont été fabriqués à partir de ces résines dissoutes dans de l'alcool, de l'huile ou de l'essence de térébenthine selon d'anciennes recettes. Ils ont par la suite été vieillies artificiellement en enceinte d'irradiation. L'étude en spectrométrie infrarouge a permis de montrer qu'une identification du type de résine était possible par cette technique. De nombreuses bandes d'absorption spécifiques ont été mises en évidence mais tendent à disparaître tout au long du photovieillissement. Néanmoins, la bande des CH ($2850\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$) permet de séparer les résines diterpéniques et triterpéniques, et l'analyse en composante principale des données permet d'affiner les identifications. Les analyses en CPG-SM nous ont permis d'identifier la plupart des molécules présentes au sein de nos vernis grâce à l'étude des fragmentations en spectrométrie de masse. Dans ce cadre, une étude poussée du comportement des molécules a été effectuée, notamment par des expériences en SM/SM. Quatre phénomènes de photodégradation ont été observés : l'isomérisation, la scission, l'hydroxylation et l'oxydation de type Norrish I des terpènes présents. Le choix du solvant utilisé dans la fabrication du vernis influence fortement la composition du vernis et sa cinétique de dégradation, en particulier dans le cas d'un vernis à l'huile. La présence d'une vitre devant le vernis a également une influence, plus ou moins importante, sur les mécanismes photochimiques. Des vernis anciens récupérés auprès de conservateurs-restaurateurs ont été identifiés grâce à la base de données effectuée à partir de nos expérimentations, validant notre méthodologie. Les premiers essais de polymères à empreinte moléculaire ont également été effectués donnant des résultats encourageants pour l'étude de mélanges de terpènes.

Mots clés : résine naturelle, vernis, terpènes, photodégradation, IRTF, CPG-SM, SM/SM, MIP, conservation-restauration

Summary

This thesis presents a study on the photochemical degradation of natural resins used in the manufacture of painting varnishes. Following the literature, five resins were chosen for our experiments: sandarac, Manila copal, colophony, mastic and dammar. Varnishes were made from those resins dissolved in alcohol, oil or turpentine spirit, as found in old recipes. They were then photo-aged by irradiation under artificial light. The study by infrared spectrometry enabled the identification of the type of resin. Although various specific absorption bands were highlighted, they tend to disappear all along the photoageing process. Nevertheless, the C-H band situated between 2850 and 3050 cm^{-1} allows to separate diterpenic and triterpenic resins and the analysis by principal components can help the identification. Thanks to the study by GC-MS we could identify most of the molecules present in our varnishes by developing the fragmentation study in mass spectrometry. An advanced study of the molecules behaviour was done, especially by MS/MS experiments. Four photo-degradation reactions were observed: isomerisation, cleavage, hydroxylation and Norrish I oxidation of the terpenoids. The choice of the solvent used in the varnish can affect its composition and degradation kinetic, mostly for oil varnishes. Besides, a window pane placed before the varnish will influence the photochemical mechanisms. Ancient varnishes collected by conservator-restorers were analysed and identified thanks to the database elaborated from our results, validating our methodology. The first experiments of molecularly imprinted polymers were carried out with some encouraging results for the analysis of mixed terpenoids.

Key words: natural resins, varnishes, terpenoids, photodegradation, FTIR, GC-MS, MS/MS, MIP, conservation-restoration.